

微細構造膜の磁性と電気伝導特性

1997年3月

岩本要司

微細構造膜の磁性と電気伝導特性

1997年3月

岩本 要司

題目：微細構造膜の磁性と電気伝導特性

はじめに	1
第1部：IRD法による窒化鉄膜の磁気特性	
要旨	4
第1章 序論	
1-1 磁気記録媒体の歴史	5
1-2 窒化鉄について	7
1-3 本研究の目的と構成	9
第2章 実験方法	
2-1 化合物薄膜の作製技術	11
2-2 イオンビームについて	12
2-3 IRD法の原理と動作	13
2-4 試料の測定と分析評価	15
第3章 実験結果	
3-1 磁気特性	23
3-2 X線回折	23
3-3 メスバウアー測定	24
3-4 構造観察	25
3-5 磁気異方性の検討	26
3-6 電気抵抗測定	27
3-7 XPS分析	27
第4章 考察	55
結論	63
参考文献	64

第2部：強磁性超微粒子の作製及び超微粒子膜の電氣的磁氣的特性

要旨	67
第1章 序論	
1-1 超微粒子について	68
1-2 ガスデポジション法について	69
1-3 ナノクリスタルについて	73
1-4 ガスデポジション法について	74
1-5 本研究の目的と構成	74
第2章 実験方法	
2-1 ガスデポジション装置	75
2-2 成膜手順	75
2-3 試料の分析と評価	76
第3章 実験結果	
3-1 ガスデポジション法により作製した 超微粒子膜の磁氣特性と構造	83
3-2 実験	83
第4章 考察	
4-1 ガスデポジション法の基板温度依存性	105
4-2 ガスデポジション法の作製圧力依存性	105
4-3 ガスデポジション膜の成膜過程について	106
4-4 ガスデポジション膜の電気抵抗	106
結論	110
参考文献	111
総論	112
謝辞	113
論文リスト	114

はじめに

近年のコンピューター関連技術の進歩は目を見張るものがある。つい10年ほど前は、大型コンピューターがないと不可能だった計算が、現在はパーソナルコンピューターにより可能となっている。一昔前には値段も非常に高価で、維持管理も大変、設置にも大きな建物が必要で、一部の人々しか使用できなかった機能が、科学技術の発展とともに小型化・低価格化され、今やパーソナルコンピューターは家電製品として一般家庭にまで普及しつつある。小型化が進んでいるのはコンピューターに限ったことではなく、電話機も据え付け型から携帯型が普及し、現在ではポケットに収まる大きさの物が常識になってきている。これら電気製品の小型化は、ひとえに微細加工技術の発展の歴史といっても過言ではないように思われる。

微細加工技術は、人間の手による加工限界（ $\sim 1\text{ mm}$ ）、機械加工による加工限界（ \sim 数十 μm ）、光加工技術による加工限界（サブミクロン）、電子線による微細加工（数百 \AA ）、更には原子間力顕微鏡を利用した原子レベル（数 \AA ）の加工まで試みられている。現在では、これらの微細加工技術の応用として、マイクロマシンというテーマのもとに数多く研究が行われている。マイクロマシンの実用化例として、1mmのマイクロモーターの開発がなされている。また、半導体メモリーの微細化による小型化、3次元微細加工技術による新たなディスプレイ（FED；Field Emission Display、DMD；Digital Mirror Device）の開発、さらにはナノオーダー加工技術による量子井戸の研究などもおこなわれ、新たなデバイスもいくつか発明されてきている。

このように、微細加工技術の発展は、単に“大きな物を小さくする”だけでなく、微細化により新たな物性の発現、新規なデバイスの開発がなされてきている。このように、微細加工技術・微細構造の制御技術は現代の産業界において欠かせない重要な要素となっている。

このような微細加工技術の発展が見られる現在まで、微細構造の制御が不可能であったかという点、そうではない。微細構造がマクロな物性を構築することは、“科学技術”という発想が世に出る以前より、人間は経験的に理解していた。金属材料に関しては、鋳物（添加物・冷却速度の制御による微細構造の制御）から始まり、さまざまな鉄鋼材料、非鉄金属材料において微細構造の制御により強度・硬度等、現代社会のさまざまなニーズに応える材料を生み出してきている。陶器・磁器の発展によるセラミクスの世界では、微細粒子の加圧焼結による融点効果減少を利用し、バルクの融点以下での低温焼結が一般に行われている。

また、構造の微細化による新たな物性の出現例も数多く見られる。

光学的に実用化に至っている技術として、ホログラムが挙げられる。これは、可視光の波長オーダー（数百 nm）で材料の屈折率の制御を行っている。また、ここ数年、技術開発が精力的に行われ、普及が進んでいる液晶ディスプレイでも、反射防止膜（微粒子膜・多層膜）、マイクロレンズ、光散乱板等、構造の微細化による新たな技術が多く使われている。

電気的には、電子の平均自由行程（室温で約 100 Å）以下までの構造（結晶）の微細化によるあらたな物性の出現への期待、現状のデバイスの小型化の限界等が議論されている。また、透明導電性薄膜（ITO, ZnO, SnO 等）も、その微細構造（結晶配向性、結晶性、グレインサイズ）により、透過率、抵抗率が大きく変化する。

磁氣的物性に関しては、組織の微細化（サイズ効果）は、エッセンシャルな問題であり、古くから多くの研究がなされてきている。粒径が約 100 Å 以下になると発現する超常磁性、約 100 Å といわれる単磁区構造など、構造の微細化がバルクの物性に与える影響が大きい。金属人工格子・グラニューラー膜による巨大磁気抵抗効果の出現も、その微細構造を反映した物性である。また、微細構造体のサイズ、形状を制御することにより、磁氣的に軟らかい材料、硬い材料の開発も行われてきている。磁氣的に軟らかい膜の代表的な例として、トランス等に用いられているフェライトがある。組織を微細化することにより磁氣的に軟らかい膜を作製する試みが、ナノオーダーの微細結晶体（ナノクリスタル）の研究の一環として行われている。また、磁氣的に硬い膜の開発は、磁気記録媒体の研究として数多くの研究開発がなされてきている。磁気記録媒体の歴史は第 1 章に詳しく述べるが、鋼線による磁気記録に始まっている。後に微粒子分散型の塗布型磁気記録媒体が発明される。安価で大量生産が可能なので、現在も磁気記録媒体の主流になっているが、更なる記録密度の高密度化の要求にこたえ、コバルト系合金等の金属蒸着テープが開発された。資源的・價格的にコバルトには問題があることから鉄系の磁気記録媒体への要求が高まり、研究開発が盛んに行われてきている。金属には“酸化”といった避けて通れない大きな問題がある。これを解決する手法の一つとして、鉄を窒化し耐食性を高める検討が数多くなされてきている。

我々のグループでは、これまでに超微粒子、薄膜に関して磁氣的性質を中心に多くの研究を行なってきた。超微粒子に関しては、ガス中蒸発法により試料を作成し、その微細構造（鎖状構造）に起因する高保磁力を利用した磁気記録媒体、徐酸化処理による耐食性の向上の検討等を行なった。薄膜に関しては、真空蒸着法による鉄系磁気記録媒体の研究として梅田により、高耐食性、高角型比の実現のため、IRD 法（Ion Reacting Deposition）が開発され、窒化鉄磁気記録媒体に関する検討が行なわれている。

このような背景の下に、本研究では磁氣的に硬い膜（磁氣記録媒体）および磁氣的に軟らかい膜（ナノクリスタル）に注目し、構造と磁氣特性について、さらに微細構造が与える電気伝導特性への影響について検討を行った。磁氣的に硬い膜については、微細構造に起因する高保磁力、高耐食性を示す IRD 法により作製した窒化鉄膜に関して、微細構造の解析を中心に検討を行なった。磁氣的に軟らかい膜については、超微粒子作製方法のガス中蒸発法の応用技術であるガスデポジション法により作製した超微粒子膜（ナノクリスタル）に関して成膜および構造の基礎的な検討を行なった。第 1 部に IRD 法により作製した窒化鉄膜について、第 2 部にガスデポジション法により作製した超微粒子膜について論述する。

第1部 イオンビームアシスト蒸着法による窒化鉄膜

要旨

イオンビームアシスト蒸着法により窒化鉄薄膜の作製を行った。作製した試料について、磁気測定・電気抵抗測定を行った。電子顕微鏡にて観察された微細構造からその磁気特性・電気抵抗測定に関して考察した。

構造解析により、中心部に金属鉄、周辺部に酸化鉄、窒化鉄が存在する柱状構造により構成されていることが明らかとなった。磁気特性は、柱状構造のモデル計算により解析できた。

電気抵抗特性は、斜方入射蒸着、一方向からのイオンビーム照射効果による構造の異方性によるものと推察された。

第1章 序論

1-1. 磁気記録媒体の歴史

磁気記録技術は当初、音声を記録（録音）するために開発され、その後の発展で録画用、コンピュータメモリ用等に幅広く使われるようになった。光記録技術（CD-ROM、ホログラム等）、半導体記録媒体（フラッシュメモリー等）の発展にも関わらず、現在も磁気記録媒体は、あらゆる分野で記録媒体として利用されている。その背景には磁性材料の製造技術、記録媒体と磁気ヘッドを作る加工技術さらにはシステム構築技術等の革新がある。

磁性体を使って録音・再生が出来ないかという発想は、19世紀の終わり頃、ちょうど Edison が蓄音機を発明したり、Bell と Watson が電話機を発明した頃からあり、それを世界で最初に形にしたのが Poulsen であった。1898年デンマークの科学者 Poulsen は電話機の電流を利用して、長い磁性体を部分磁化することを考え、鋼線を使った世界で最初の磁気録音機を発明した¹⁾。その後、鋼線式の他に鋼帯式が開発され記録密度の改善がなされたが、これらは磁性としての物理特性の不十分さに加え切断した時の補修が困難であるなど取り扱い上の問題を抱えていた。

紙やプラスチック・ベースに磁性粉末を塗った塗布型の磁気テープは、1928年ドイツ AEG 社の Pfleumer により発明された²⁾。磁性粉末は、合金粉末、 Fe_3O_4 （マグネタイト）が使われた。このテープは1935年、AEG社により実用化された。その後、1947年 Camras³⁾によりゲーサイト($\alpha\text{-FeOOH}$)法による針状の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （マグヘマイト）微粉末が開発され、磁気テープの特性が大幅に改善された。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉末はその後低雑音化、高密度記録化のため微粒子化($0.5\ \mu\text{m}$)、高針状比化(1:8)などの改善がなされ、1970年には記録波長として $3\ \mu\text{m}$ 程度までが可能となった。このような $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気テープの性能向上は、粉末自体の化学的安定性、安い製造コストなどの特徴と相まって、磁気テープを大量に普及させる結果となったばかりでなく、その用途も単なる録音テープから計算機用、計測用、VTR用など多岐に渡るようになった。このような、用途の多様化と共に、カセットの小型化の問題、コストを下げる問題などが発生し、さらに記録密度を上げる必要が出てきた。このような背景において、 CrO_2 テープ、コバルト系酸化鉄テープが開発された。

二酸化クロム(CrO_2)テープ⁴⁾は1961年アメリカ Du Pont 社により開発され、保磁力が高いこと、粒子の針状性が優れていること、飽和磁化が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にくらべて大きいことなどから、高密度記録用テープとしてオーディオ用、VTR用として1967年に商品化された。しかし、 CrO_2 の粉末は洗浄水の廃液処理など製造設備が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にくらべて高く、また磁気ヘッドの摩耗の問題も抱えているた

め現在ではあまり使用されていない。

コバルト系酸化鉄テープ⁵⁾は γ -Fe₂O₃の粒子表面数十オングストローム以内のごく薄い層にCo²⁺を拡散させたもので、コバルト吸着型酸化鉄と呼ばれ1974年TDKから発売された。このテープでは、表面の薄いコバルト吸着層から発生する表面磁気異方性によりCrO₂並みの高い保磁力を実現したことから、現在ではほとんどCrO₂テープに置き代わりVTR特に家庭用のVTR(β , VHS)テープの普及に貢献した。

VTRの普及は、次のステップとして高画質化、小型化の要求を産み出した。特に小型化では、8mmビデオのようなカメラ一体型VTRの需要が予測され、これに対応すべく更なる高密度記録用テープとしてメタルテープが開発された。メタルテープは鉄を主成分とする合金粉末を用いるため、これまでの氧化物系に比べ保磁力、残留磁化の点ではるかに優れた性能を持っているが、製造上の酸化安定化技術、分散・塗布技術の問題、さらにはこれに対応する磁気ヘッドなど周辺技術の問題から実用化が遅れていた。1978年、メタルテープは高性能オーディオ用テープとして磁気テープ各社から発売され、1985年9月には小型VTR用としても商品化された。

以上の様に塗布型磁気テープは、時代の要求にこたえ、小型・高密度記録化を、磁性粒子の微細化、針状化、合金化等により保磁力、残留磁化を高めて対応し、結果として60年間で100倍以上の高密度化を実現した。

しかし、塗布型テープの構造としてその約70%が樹脂バインダーであることを考えるとこれ以上の高密度化は困難と考えられる。さらなる高密度化に対応するために100%磁性体により構成される薄膜型の磁気記録媒体が注目された。

金属薄膜を磁気記録媒体に応用しようとする試みは1960年代から行われ、その作成方法は電気めっき法、化学めっき法等の電気化学的手法によるもの^{6),7),8)}と真空蒸着^{9),10),11)}、スパッタリング¹²⁾、イオンプレーティング¹³⁾等の物理的手法によるものに分けられる。当初は電気化学的手法が中心に研究されていたが、めっき液管理の問題(膜特性の均一化)、析出速度の問題(生産性)から物理的手法へと重点が移行していった。特に真空蒸着法は膜の堆積速度が大きく生産性に優れていることに加え、IBMのグループ等^{9),14),15)}によって斜方蒸着によって磁気異方性が膜中に誘導できることが発見され研究が続けられた。

このような状況の中で、薄膜型磁気記録媒体の第一号は1979年松下電器によりマイクロカセットテープとして実用化された¹⁶⁾。これは、斜方蒸着法を巻き取り蒸着技術に応用し、強化ポリエステル基材上にCo-Ni合金薄膜を約3000Å成膜したものである。1989年、ハイバンド8mm VTRテープがソニーから発売された。現在、薄膜型の磁気記録媒体としてはこの他にCo-Cr系或はCoO系による垂直磁気記録媒体、Te-Fe-Co等を用いた光磁気記録媒体が、実用化へ向け

て開発の途にあり、これらは記録方式こそ異なるが何れもサブミクロンレベルの高密度記録を狙ったものである。

この様に、金属を主成分とする薄膜磁気記録媒体は高密度記録を行う上で必要不可欠なものとなっているが、その一方で金属特有の錆の問題も抱えている。特に、磁気記録媒体の場合には記録と再生の原理からして表面に厚い保護層を設けることができないため、この問題はより深刻なものとなる。従って媒体自体を酸化に対して強くする、すなわち「耐食性の向上」が薄膜媒体にとって必要不可欠なものとなっている。

1-2 窒化鉄について

窒化鉄は、鉄の炭化物と同様に鉄原子の作る格子の間に窒素が入り込んだ形の侵入型化合物であり、窒素の含有量により磁気特性の大きく異なるいろいろな相が知られている。図1-1にH.A.Wriedt等¹⁷⁾による鉄-窒素系の状態図を示す。鉄は常温で α 相(bcc構造)をとり、窒素は0.1wt%以下しか固溶しない。それ以上の濃度では、 α -Feと γ' -Fe₄Nの混晶となる。 γ' -Fe₄Nはfcc構造の鉄格子の中心に窒素原子が入ったペロブスカイト型結晶構造をとる。常温で安定であり、鉄の85%程度の飽和磁化(190emu/g)を持つ強磁性体である。微視的な磁気構造は、中性子線回折¹⁸⁾、電子線回折¹⁹⁾、メスバウアー効果^{20), 21)}により調べられており、立方晶の隅位置と面心位置の二種類の鉄原子がそれぞれ約3 μ Bと2 μ Bの磁気モーメントを持つことが知られている。窒素濃度が更に高い領域では、 γ' 相と ϵ 相が混在する。 ϵ 相窒化鉄は、hcp構造の鉄格子の層間に窒素が侵入した構造をとり、鉄に対する窒素原子の比率が1/3から1/2まで連続的に変わり得るため、通常は ϵ -Fe₂₋₃Nとして表される。この相もまた強磁性を示すが、キュリー温度は窒素濃度の増加とともに急激に低下し、FeN_xで示すxの値が0.45以上では室温以下になることが報告されている^{22), 23)}。また、x=0.5では ϵ 相の窒素原子が配列して斜方晶(orthorhombic)の ξ 相となる。 ξ -Fe₂Nに関しては、Eickel²⁴⁾、Bainbridge²⁵⁾により報告されている。これらの他に準安定相ではあるが、 α'' -Fe₁₆N₂が知られている。この化合物は、bcc構造の八面体型格子間位置に窒素が侵入し、c軸方向に少し伸びて歪んだ正方晶(bct)構造をとる。1972年、Kim and Takahashi²⁶⁾が窒素中での鉄蒸着から鉄を超える磁気モーメントをもつ物質として指摘して以来、高飽和磁化材料として注目を集め最近では単体の生成も報告されている²⁷⁾。

窒化鉄の作製技術は、古くは鋼の表面窒化技術に始まる。1923年、A.Fry²⁸⁾は、鋼をアンモニアガス中で450~570°Cで12~48時間加熱すると、表面に窒化物層が形成されることを発表した。この技術は、当時鋼の表面硬化技術として

非常に注目され、その後 1932 年同じくドイツの B. Berghaus によってさらに効率的な手法であるイオン窒化法²⁹⁾が発明された。この方法はグロー放電を利用し、窒素またはアンモニアガスを電離させて窒化処理を行うものである。イオン窒化法はその後改良され、現在でも無公害な表面処理技術として、エンジン、工作機械、油圧機械等の部品に適用されている。窒化鉄の研究も始めは、金属鉄の箔または粉末に対しこのような熱窒化或いはイオン窒化処理を施して行われた。その後、窒化鉄を磁性材料として応用するため微粒子或いは薄膜として作製する技術が研究された。窒化鉄微粒子の作製方法としては、鉄微粒子をアンモニア窒化する方法^{30), 31)}、アンモニアガス中で鉄を蒸発させて直接窒化鉄微粒子を作製する方法^{32), 33)}、更には金属鉄微粒子の原料である α -FeOOH から直接作製する方法³⁴⁾が報告されている。また、窒化鉄薄膜は Kim and Takahashi による報告以来、スパッタ法^{35), 36), 37), 38)}を中心に研究が進められ、最近では反応性プラズマ蒸着³⁹⁾、MBE²⁷⁾、イオン注入⁴⁰⁾、プラズマCVD^{41), 42)}等様々な方法により作製が試みられている。

磁性材料として見た場合、窒化鉄は二つの大きな特長を持っている。その第一番目は高い飽和磁化であり、第二に化学的安定性(耐食性)が挙げられる。周知の通り金属単体で最大の磁化を持つものは鉄であり、続いてコバルト、ニッケルの順となる。また、合金系ではスレーター・ポーリング曲線⁴³⁾が示す通り、Fe₇₀Co₃₀合金が金属鉄を上回る大きな磁化を持っている。しかし、磁性材料としての実用を考えると金属・合金系の化学的活性はマイナス要素となり、代わって酸化物・窒化物系の安定性が重要となってくる。その中において、代表的な窒化鉄である Fe₄N は酸化鉄・酸化クロム等の約 2 倍もの磁化を持っており、Fe₁₆N₂に至っては、金属鉄の 1.3 倍以上の磁化が確認されている。表 1-1 にこれらの磁化を示す。

表 1-1 単位質量当たりの磁化 (emu/g)

金属・合金		酸化物・窒化物	
Fe	218	Fe ₃ O ₄	92
Co	161	γ -Fe ₂ O ₃	84
Ni	54	CrO ₂	123
Fe ₇₀ Co ₃₀	230 (2.46 μ B)	Fe ₄ N	190
		Fe ₁₆ N ₂	290 (2.9 μ B)

窒化鉄の化学的安定性は、鋼の表面処理効果としてよく知られている。イオン窒化には、鋼の表面に Fe₄N を作る純窒化と Fe_{2~3}N を作る軟窒化があるが、

いずれにおいても JIS Z 2371 に基づく塩水噴霧試験 (5wt%塩化ナトリウム水溶液を、35°Cの雰囲気です試験片に噴霧) において硬質クロムめっきに勝る耐食性 (24時間後異常なし) が確認されている⁴⁹⁾。その他、窒化により鋼の表面硬度が向上する⁵⁰⁾ (SUS304材において、H mv 硬度が400から1200に増加)、ことも窒化鉄の特徴の一つである。

窒化鉄のこのような特徴は、磁性材料の分野において軟磁性材料と記録材料のいずれにも活かすことができるが、研究の課題は両者で全く異なるものとなる。軟磁性に関する研究^{38), 39), 44), 45), 46)}は、主として高密度記録に対応する薄膜磁気ヘッド材料開発を目的とし、低保磁力化と高周波領域での高初透磁率化 (磁気異方性の減少) をはかっている。記録媒体の研究^{30), 31), 33), 34), 47)}において目標とするのは高密度記録であり、高保磁力化と高角形比化 (磁気異方性の増加) をはかっている。両者に共通するものとして、飽和磁化をできるだけ高く保ちたいという要望があり、この点で Fe_{16}N_2 の磁化は非常に魅力的である。Kim and Takahashi の報告以来、 Fe_{16}N_2 単体の生成と実用化は窒化鉄研究者にとって長年の夢であったが、日立製作所のグループの発表²⁷⁾によってその可能性の一端が示され、多くの研究が行われている^{39), 40), 46), 48)}。

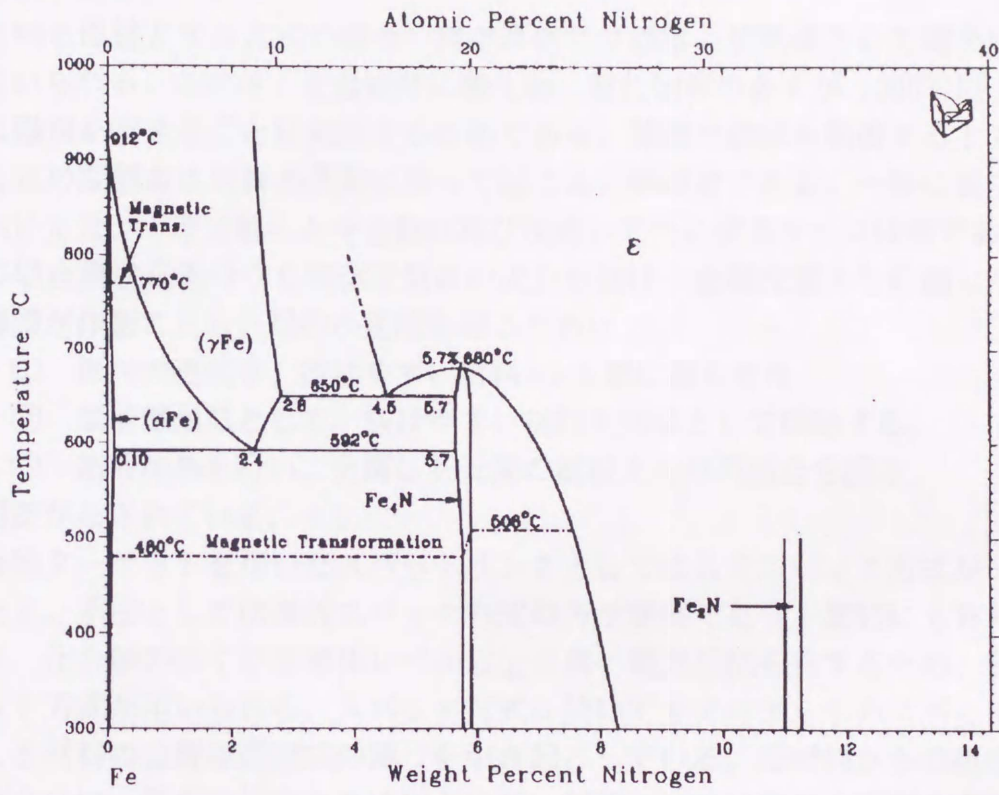
1-3 本研究の目的と構成

本研究では、窒化鉄薄膜を作製する方法として、イオンビームアシスト蒸着 (IRD) 法を用い、窒化鉄薄膜を作製した。本方法により作製した窒化鉄膜の磁気異方性は、膜の微細構造としたモデル計算から柱状組織を反映した2つの形状異方性の和として説明できる。この計算のモデル計算の基となっている柱状組織の構造について検討を行った。

第1部は、次のような内容で構成されている。第2章では、IRD法の原理と特徴について述べる。また、試料の測定・評価方法について説明する。

第3章では、実験結果について述べる。

第4章では、IRD法により得られた膜の磁気特性について、膜の微細構造から検討を行った結果を示す。



H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Nafziger, submitted to the APD

图 1 - 1 铁-氮系状态图¹⁷⁾

第2章 実験方法

1-1 化合物薄膜の作製技術

化合物薄膜は真空蒸着、スパッタリング、CVD（化学気相成長）等の方法によって作製できる。また、原材料となる金属と気体を反応させ化合物薄膜を得る方法もある。

化合物を母材とする方式の場合、真空蒸着では通常、加熱源として電子ビームが用いられる。これは、化合物特に酸化物、窒化物等の多くが1000°C以上の高温に融点を有することに対応するためである。薄膜の組成を制御する上で、この方式の問題点は材料の蒸発に伴って起こる分解現象である。一般に真空蒸着においては、一度分解した化合物が再び反応して元に戻るケースは希であり、多くの場合構成元素のうち単体で気体の成分が抜け、金属元素よりに偏った組成の薄膜が作製される。目的の組成を得るために

- ① 母材の組成を、抜けやすい材料 rich 側に偏らせる
- ② 蒸着雰囲気として、抜けやすい材料を気体として供給する。
- ③ 基板加熱を行い、分解した元素の基板上での再結合を図る。

等の対策がなされている。

化合物ターゲットを用いたスパッタリングとしてはRFスパッタ方式が一般的である。手法としては直流スパッタ方式の方が簡便であり工業的にも有利であるが、化合物の多くが半導体レベル以上の高い電気抵抗を有するため、RFスパッタ方式が用いられる。スパッタ方式に於いてもターゲットのスパッタ時に起こる材料の分解が膜組成の偏りを引き起こしている。母材料からの組成ずれの度合いは、蒸着の場合よりは少ないが、対策としては蒸着と同様の手法が用いられている。

反応性を利用した方式の中で、真空蒸着に関するものは活性化蒸着或はイオンプレーティングと呼ばれている。この方法は、真空中での放電を利用し蒸発原子及び槽内に導入した気体をイオン化、活性化し、反応させて化合物薄膜を作製する。ここで基板に負の電圧を印加しておくこと、イオン化された蒸発原子は基板に向かって加速されるため、非常に高い付着力を得ることが出来る。イオンプレーティングの中には、この付着強度を高めることを目的に、アルゴン等の不活性ガスを放電気体として用いた金属薄膜の作製技術も含まれている。イオンプレーティングにおける膜組成の制御は各方式により若干異なるが、一般には金属蒸発速度とガス導入量比による調整と放電条件の変化による反応性の調節によりなされている。

反応性を利用したスパッタにおいては、ターゲットとして金属単体或は合金材料を用い、酸素、窒素等の反応ガスをアルゴン圧力に対して数%混入するこ

とにより反応性成膜を行う。膜の組成を決定する反応性の制御は、ガスの導入量はもちろん、導入位置、スパッタ投入電力、基板温度等によって行うことが出来る。反応性スパッタによって化合物薄膜を作製する上で注意しなければならないのは、ターゲット表面での反応の問題である。チャンバー内に導入した反応ガスは放電によりイオン化され、活性な状態でターゲットに接するためその表面ではスパッタ過程と同時進行的に、ターゲット材料との化合物の生成が起こる。この現象はスパッタ速度やスパッタ粒子の組成に直接的な影響を及ぼすため、膜組成を制御する上で大きな問題となる。

CVD法はそれ自体が気体の化学反応を積極的に利用した技術であり、原料ガスの組み合わせにより多様な化合物薄膜の作製が可能となる。原料ガスは、目的とする化合物を構成する元素の数だけ必要となり、酸素、窒素等の気体を除けばそれぞれの元素の水素化物、ハロゲン化物、有機金属化合物等の形で供給される。これらの材料のうち、室温で固体または液体のものはガス蒸発器を用いて気化させ、水素等のキャリアガスに乗せて反応室に導入する。反応室では導入された原料ガスを、熱、プラズマ、光などにより分解、励起し、化学反応を起こして、基板上に化合物薄膜を堆積させる。膜の組成は、蒸着、スパッタの場合と同様に原料ガスの供給量の比や、基板温度によって制御される。

2-2 イオンビームについて

イオンビームの歴史は、1930年代の Cockcroft と Walton の実験に始まる。彼らは原子核実験の分野において、陽極線型イオン源を作製し約 $1 \mu\text{A}$ の水素イオンビームを得ることに成功した。その後、イオン源の開発は加速器の分野において精力的に進められ、軽元素を対象とした高周波放電型、PIG型、デュオプラズマトロン型等が開発利用されてきた。1950年代になるとイオンビームを用いた新しい工業応用分野が現れてきた。それは宇宙技術に関連したイオンロケットの応用分野と、原子力技術に関連した中性粒子ビームによるプラズマ加熱の研究分野である。これらの分野では、これまでと異なり高密度大電流のイオン源が要求され、この要求に応えるものとしてカウフマン型やデュオピガトロン型等のイオン源が開発された。

イオンと固体との相互作用に関する研究も開始された。中でも固体中へのイオン注入すなわちイオンインプランテーション技術の開発^{51), 52)}は、半導体産業におけるLSIの発達の原動力となった。この技術自体は薄膜形成技術ではないが、イオン注入の他にもスパッタリング、堆積、反応等各種の現象が見いだされ、これらの研究がイオンビームを用いた薄膜形成技術の母体を形成してい

った。イオンビームを用いて直接的に薄膜を形成する試みは、1971年 Aisenberg と Chabot の実験⁵³⁾が最初と思われる。彼らは、真空中で炭素のイオンビームを Si 等の基板上に照射すると、光学的に透明でしかも化学的に安定なダイヤモンド状の薄膜が形成されることを発見した。これを機に、薄膜形成へのイオンビームの応用研究が盛んに行われるようになり、今日ではスパッタ系、蒸着系を中心に数多くの応用技術が知られている。

イオンビーム応用技術は、膜形成を行う基板上において、加速したイオンの持つ運動エネルギーが及ぼす各種の効果を利用したものである。これらの効果はイオンの運動エネルギーの大小に大きく依存するが、イオンビーム技術の良さは、このエネルギーを加速電圧により容易にコントロール出来る点にある。

イオンの加速電圧を小さい値に設定すると、イオンは基板内部に侵入せず、表面に堆積するようになる。これは加速電圧でおよそ 500 V 以下の領域である。電圧自体はイオンプラントーション等のイオンビーム応用技術と比べると小さな値であるが、500 V で加速されたイオンの持つエネルギー即ち 500eV は、成膜時に基板に到達する原子のエネルギー（真空蒸着で数 meV、スパッタで 10～100eV）として考えると、十分に大きなものである。このエネルギーは基板上においていろいろな形で消費され、結果として基板上への核生成、堆積膜の昇温、再配列、異種原子間の反応促進など薄膜形成の基本となる各種の現象に大きな影響を与えることになる。

この低加速イオンビーム応用技術は、従来法では作れなかった特性や機能を持つ薄膜を作製するための手法として、近年注目を集め、多くの研究分野で使用されている。具体的な技術としては、デュアルイオンビームスパッタ技術、ICB 蒸着技術、ECR 蒸着技術、イオンビームアシスト蒸着技術等が挙げられる。

2-3 I R D法の原理と動作

I R D (Ion Reacting Deposition) 法は、窒化鉄薄膜を作製する上で、前述のアーク放電型イオンプレーティング法の欠点を補うものとして考案されたものである。図2-1に、実験装置の模式図を示す。鉄の加熱は加速した電子ビームによって行われ、発生した鉄蒸気は膜に異方性をつけるために、角度 θ に傾斜して設置された基板上に蒸着される。その一方で、窒素ガスはイオン源によりイオン化、加速され基板面に垂直に入射する。これは、鉄蒸気の基板への斜方入射を乱さない様にするためである。鉄の蒸気と窒素イオンは基板の周辺及び基板上で衝突、反応し窒化鉄を形成する。

この方法は、イオン源を用いて反応をコントロールするため、次のような特

徴を持っている。

1. 真空チャンバー内において、イオンの生成室が隔離されているため、イオン源の内と外に圧力差が生ずる。その結果、基板周辺部を高真空に保ちつつイオン源内では、安定放電に必要なガス圧力を得ることができる。
2. イオン電流、加速電圧等、反応状態を左右する条件を成膜時のガス圧力に対して、ある程度独立に設定することができる。

以上の特徴により、成膜ガス圧力に敏感な斜方蒸着の効果に影響を与えずに、反応性のコントロールが可能となる。

IRD法では、イオン源として電子衝撃型に属するカウフマン形イオン源を用いた。このイオン源は、もともと人工衛星の姿勢制御用イオンロケットとして米国 NASA の H.R.Kaufman⁵⁴⁾により開発されたもので、低い加速電圧で大きなイオン電流を得ることができる。本研究では市販のイオン源の構造をもとにして、筑波大学工作センターの協力を得て同型のイオン源を製作し実験に用いた。

図2-2に、イオン源の構造を示す。カウフマン形イオン源は、フィラメント（カソード）、円筒電極（アノード）、電磁コイル、出射グリッドから構成され、グリッドは外側をエクストラクタ、内側をアクセラレイタと呼んでいる。加速電圧は、アノードとカソードに印加され、極性は基板に対して正電位とする。またアノードは、カソードに対してプラス数 10 V の放電電圧が印加されている。そのために、カソードから放出された熱電子は、アノードに向かって流れる途中で窒素ガス分子と衝突してこれをイオン化する。この時窒素分子は電子を放出するため、同様の現象が繰り返されて両電極間にグロー放電が発生する。電磁コイルによって作られる同軸の磁界は、電子を螺旋運動させ窒素分子との衝突頻度を増加して放電しやすくしている。アクセラレイタはどこにも結線されていないため、グロー放電によるプラズマ電位即ちほぼ加速電圧に相当する正電位にある。その一方で、エクストラクタにはアース電位に対して負の電圧が印加されているため、両グリッド間には非常に強い電界が発生する。プラズマ中の窒素イオンはこの電界により加速され、基板に向かって放出される。

以上の原理から分かるように、カウフマン型イオン源の動作状態は、

- ①ガス圧力
- ②フィラメント電流
- ③放電電圧
- ④加速電圧（アクセラレイタ）
- ⑤引出し電圧（エクストラクタ）
- ⑥電磁コイル電流

の6つのパラメータにより決定されている。これらのパラメータを用い、イオン源としてのアウトプットである、イオンビームのエネルギーと量（イオン電

流)は次のようにして決定した。

まず、ビームのエネルギーは、加速電圧によって決定することが出来る。加速電圧は、高すぎると基板上でのスパッタ効果が顕著に現れて成膜が困難になり、また低すぎれば電流量自体が低下する(イオン電流は加速電圧の $3/2$ 乗に比例する)ため最適な値として 500 V に設定した。

イオン電流の大小は、上記6つのパラメータがすべて関与している。例えば、イオン電流を増加する手段としては、

- (a) グロー放電強度の強化(放電電流の増加)
- (b) 放電プラズマの収束化(プラズマ密度の増加)
- (c) ビーム引出し条件の強化

が挙げられる。(a)には、放電電圧、フィラメント電流、ガス圧力の増加が、(b)には、電磁コイル電流の増加が、そして(c)には、加速及び引出し電圧の増加が有効である。本研究では加速電圧を一定とし、イオン電流の増減により窒化のコントロールを行った。

成膜実験は以下の手順で行った。まず、蒸発源及び基板をセットした後、チャンバー内を 2×10^{-5} Torr 以下まで排気する。次に、残留空気の影響を抑えるため窒素ガスを導入して (10^{-3} Torr 程度) チャンバー内のガス置換を数回行なった後、再び窒素ガスを導入して所定の圧力に保ち、鉄の加熱を開始する。鉄の蒸発は水晶振動子式の膜厚モニタにより監視し、電子ビームのパワーを調節して蒸発速度を所定の値に安定させる。

次にイオン源の電源を入れ、加速電圧、引出し電圧、放電電圧、電磁コイル電流を所定の値に設定した後、フィラメントを赤熱して放電を開始する。イオン電流は基板の直前に設けたイオン源用シャッターに流れ込む電流としてモニターする。この値が所定の値に安定した時、蒸発源とイオン源のシャッターを同時に開いて成膜を開始する。成膜中のイオン電流は基板に接続してある電流計によりモニターし、これが一定値を保つようにフィラメント電流を微調整する。所定時間の経過後、シャッターを閉じて成膜を終了する。作製した試料は、蒸発源およびイオン源が冷えるのを待ってから取り出した。

2-4 試料の磁気測定と分析評価

(1) 試料振動型磁束計 (VSM) 静的磁化特性(飽和磁化、保磁力、角形比)の測定

磁束変化に伴う誘導起電力、すなわちファラデーの電磁誘導の法則

$$-\frac{d\phi}{dt} = V$$

$$\phi = \alpha M$$

ϕ : 磁束 [Wb]

M : 磁気モーメント [Wb · m]

V : 起電力 [V]

α : 定数

を基本とする測定方法であり、試料に近接して検出コイルを置き試料を移動させることによって生じた磁束の時間変化を、コイルに生ずる起電力として測定する。試料の磁気モーメント M は起電力の積分値

$$M = \frac{1}{\alpha} \int_0^t V dt$$

として求めることが出来る。VSMは、この方法による磁化の測定を自動化した装置で、Fonerにより考案された。スピーカーの振動部分につないだ棒を用いて試料に一定周波数の振動を与え、検出コイルに発生する交流の誘導起電力を検出するもので、狭帯域増幅器を用いることにより非常に弱い磁化の測定も出来る。

本研究では、試料は5 mm角に切ったものを8枚用意し、磁化の方向を揃えて貼り合わせ電磁石による磁界が膜面と平行になるようにセットして測定を行った。また、測定系の較正は純度99.999%のニッケルを用いて行った。

(2) トルク計 (磁気異方性の測定)

試料を磁界中に弾性糸で吊し、飽和まで磁化すると試料の内部磁化の方向は磁界の方向に固定される。自発磁化は、もともと磁化容易軸方向へ向こうとするため、この場合には試料自体が回転して容易軸を磁界の方法へ近づけようとする。この時のトルクの大きさは、弾性糸の捻れ角すなわち試料の回転角から求めることが出来るが、実際の測定器では回転角が0になるように逆向きのトルクをかけ、その大きさを測る仕組みになっている。ここで、磁性体の単位体積当りに働くトルクを T とすれば、磁気異方性エネルギー E との間には、

$$T = -\frac{\partial E}{\partial \theta}$$

の関係がある。試料が一軸磁気異方性を示す場合には、 E は $\theta = 0$ と180度で最小値をとり、

$$E = Ku \cdot \sin^2 \theta$$

で表わされる。従ってTは、

$$T = -\frac{\partial E}{\partial \theta} = -Ku \cdot \sin 2\theta$$

となり、トルクの値から一軸磁気異方性定数K u を求めることが出来る。一軸磁気異方性としては、コバルト等の六方晶系の結晶磁気異方性、針状粒子による形状磁気異方性等が挙げられる。

本研究では、上述した逆向きのトルク発生と回転角の検出にそれぞれ、バランスコイルと光反射式検出器を備えたトルク計を使用し、また試料を中心に鉛直軸のまわりに回転できる 15kOe の電磁石を用いて測定を行った。試料は 6 mm ϕ に打ち抜いたものを用いた。試料のトルクの値から直接K u を求めることはせず、値のわかっている磁気テープを標準試料として、比較測定により求めた。

(3) プラズマ発光分析 (a radio frequency inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy---ICP)

膜中の金属元素の定量分析 試料を溶かした溶液をアルゴンガスプラズマで加熱し、その発光スペクトルの強度を濃度の分かっている標準試料の発光強度と比較することにより、溶液中の元素の濃度を測定する装置である。試料を 1 cc の希塩酸に溶かし、これを純水で 25cc に希釈して測定溶液とした。また、標準試料は半井化学より市販されている 1000ppm の標準溶液を純水で希釈したものを用いた。

(4) メスバウアー分光

膜組成 (鉄系化合物) の分析 反跳によるエネルギー損失と熱的な振動による線幅の広がりをもたない γ 線の放射と吸収現象はメスバウアー効果として知られている。この現象は、1958年に西ドイツのメスバウアーにより金属イリジウムについて発見され、今日ではそのほかに鉄、錫など約 40 種類の元素において観測されている。鉄の場合は、 ^{57}Fe 原子核の第 1 励起状態と基底状態との間の遷移 (14.4keV) においてメスバウアー効果を観測することが出来る。メスバウアー効果によって放射、吸収される γ 線のエネルギー幅は、不確定性原理によって与えられる線幅に等しく非常に狭いため、電子が原子核のエネルギー準位に与える影響 (ハイパーファイン (超微細) 相互作用) を観測することが出来る。

従って、試料に吸収される γ 線のエネルギーを測定することにより原子の電子状態、この場合には鉄系化合物の種類と状態を調べることが出来る。

図2-3に ^{57}Fe のエネルギー準位の模式図を示す。 ^{57}Fe はスピン量子数 $I=1/2$ が基底状態であり、この上に第1励起状態として $I=3/2$ の準位がある。励起状態では基底状態と原子核の形が異なるため、周囲の電子との静電的相互作用が異なり、このエネルギー分 δ だけのずれがある。同じ ^{57}Fe でも、それが含まれている試料物質によってそれぞれ異なる大きさの δ をもつ。この δ をアイソマーシフトと呼ぶ。アイソマーシフトは、原子核位置におけるs電子密度が低くなると正の方向に増加するため、化合物中のFeの価数を求める目安になる(価数が小さいほど δ は大きい)。室温の α -Feのアイソマーシフトは0である。原子核の位置に磁界(内部磁界)があると、スピンのエネルギー状態は $mI=(2I+1)$ 個の準位に分裂する。基底状態は $mI=1/2$ と $-1/2$ の2つに、第1励起状態は $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ の4つに分裂する。遷移の選択規則 $\Delta mI=\pm 1, 0$ があるため、6つの異なるエネルギーで遷移が起こる。すなわち、 ^{57}Fe に γ 線を照射すると、内部磁界のない即ち常磁性または超常磁性の場合には1本の吸収線が現れ、それ以外の内部磁界が存在する場合には6本の吸収線が現れる。この6本の吸収線の最も低いエネルギーの線と最も高いエネルギーの線のエネルギーの差は原子核に働く内部磁界の大きさに比例している。また、6つの遷移の遷移確率は原子核に働く磁界と γ 線のなす角を θ としたとき、低エネルギー側から順に

$$3 : x : 1 : 1 : x : 3 \quad x = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos 2 \theta)$$

の比で与えられる。よって、6本の吸収線の強度比から試料の磁気モーメントの平均の向きを知ることが出来る。磁気モーメントの向きがランダムの場合にはこの比は

$$3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$$

となる。

メスバウアー分光法では、 γ 線源を試料に向けて前後運動させ、ドップラー効果を利用して線源から放射される γ 線のエネルギーを僅かに変化させ、試料を透過する γ 線の強度を測定してスペクトルを描いている。 ^{57}Fe は自然界のFeに2%しか含まれていないため、吸収率を稼ぐため試料は1 cm角に切ったものを8枚重ねて測定を行った。標準試料としては厚さ25 μm のFeの箔を用い、相対速度の較正を行った。

(5) 電子顕微鏡観察(膜構造の観察、膜組成の解析)

走査型電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscopy)により膜構造を、透過型電子顕微鏡(TEM; Transmission Electron Microscopy)により膜の微細構造の観察を行った。TEMを用いて明視野像、電子線回折像、暗視野像の観

察を行ない、膜中の元素分布の同定を行なった。また、格子像より結晶構造、Feの分布の観察を行った。

(6) X線回折(膜組成、膜構造の分析)

2軸X線回折を用い、膜組成、膜構造の分析を行った。線源にはCoまたはCuを用いた。

(7) 電気抵抗測定

電気抵抗の測定及び温度変化による観察を、4端子法を用いて行った。試料は、ポリイミド基板上に成膜した試料を1 cm×3 mmに切り出して行った。測定は、鉄蒸気入射方向及びその垂直方向で、室温から10 Kの範囲で行った。冷凍機を用いて10 Kまで冷却し測定を行った。

(8) XPS分析

作製した試料の構成物質の確認、組成観察をXPS分析により行った。窒素の定量化のため、窒素濃度がわかる厚さ10 μmのFe₄N Foilを用いて校正を行った。

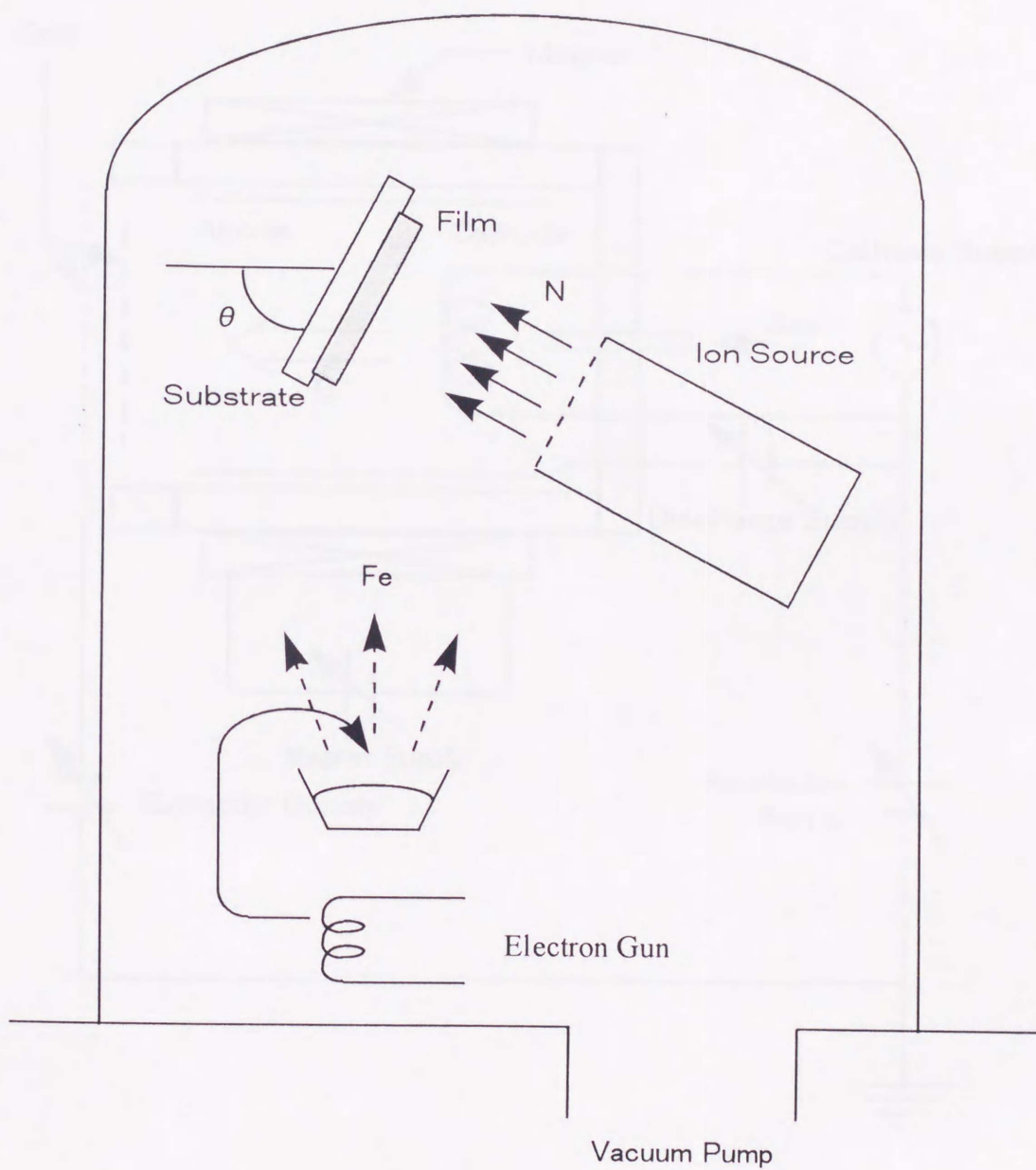


图 2 - 1 IRD (Ion Reacting Deposition) 装置概略

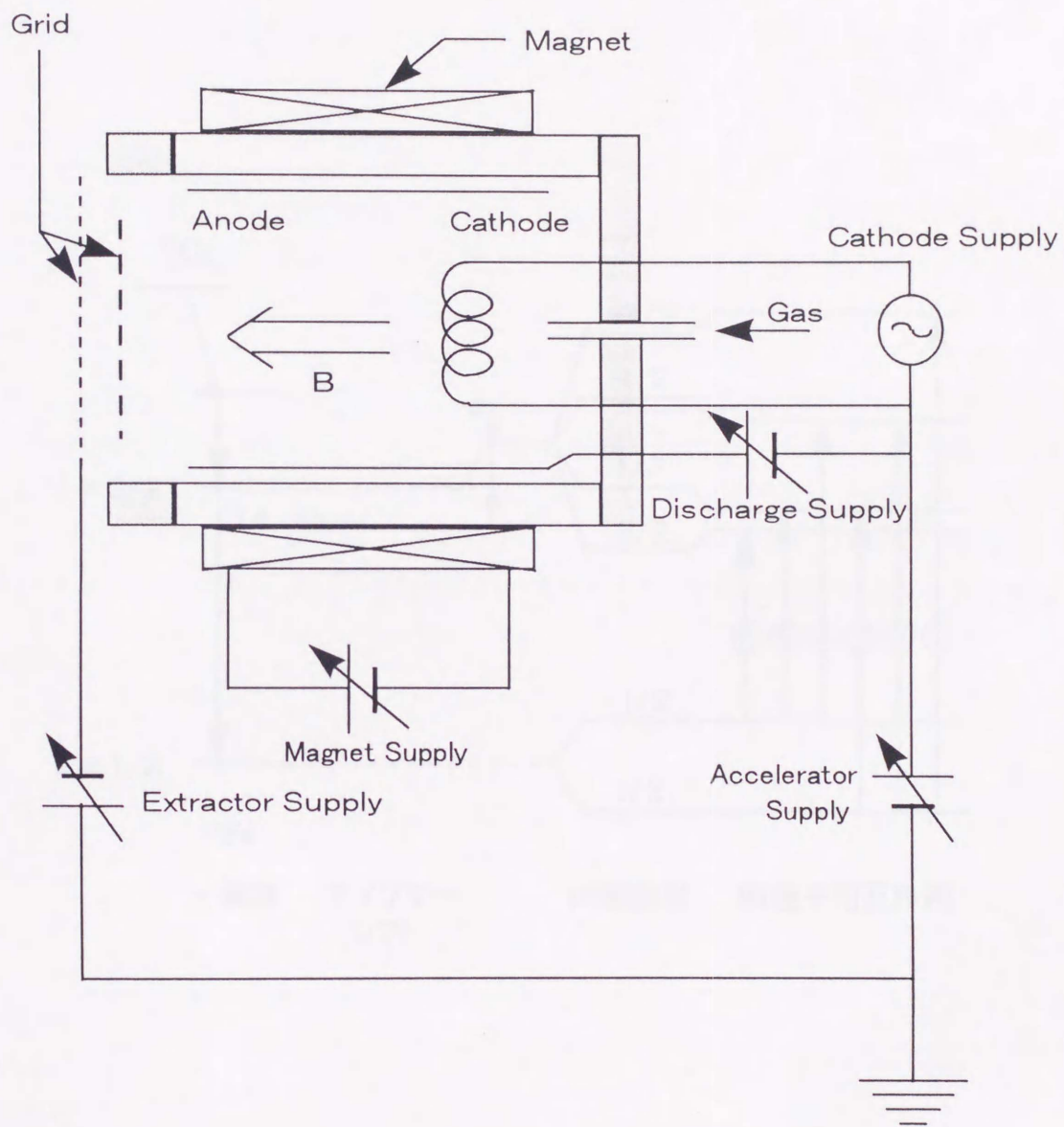


図2-2 カウフマン型イオン源の構造

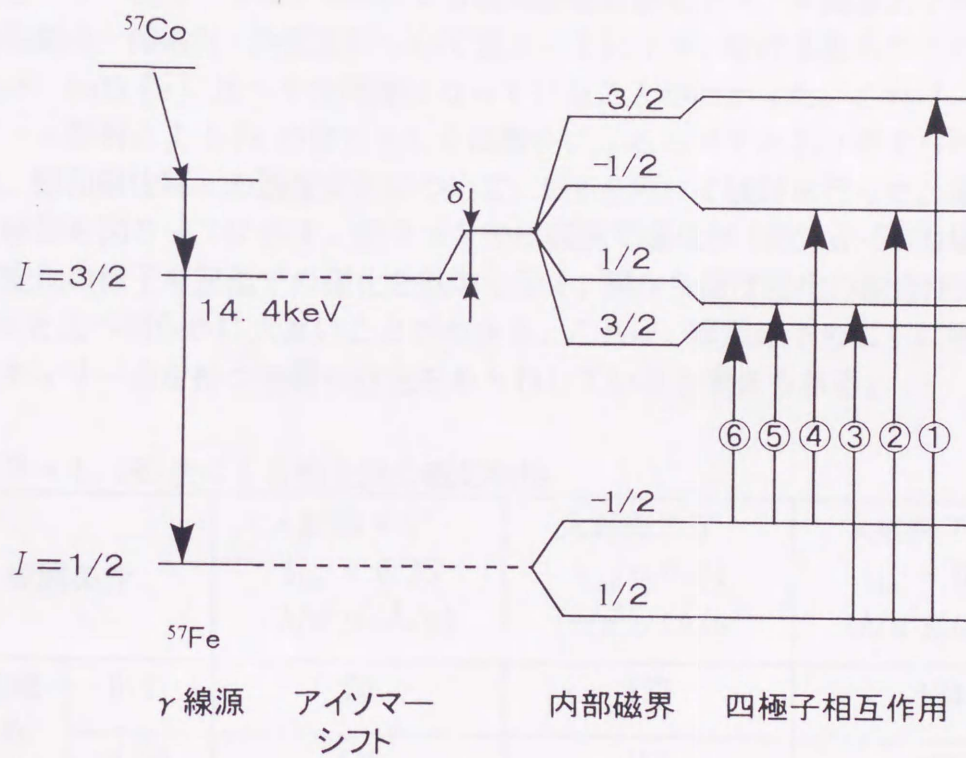


図 2-3 ^{57}Fe の基底状態と第一励起状態のエネルギー準位

第3章 実験結果

IRD法においては、成膜速度と窒素イオン量の大小関係により、窒化の制御が可能である。本研究では、入射角度70度イオン電流 $0.10(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$ 、入射角度75度イオン電流 $0.14(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$ 、入射角度75度イオン電流 $0.25(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$ で試料作成を行った。N₂ガス流量は、装置の性能上、2 sccmに固定して行った。

3-1 磁気特性

図3-1～図3-6に、VSMによる磁気測定結果を示す。本測定より得られた、飽和磁化・保磁力・角型比について表3-1に示す。単位重量当たりの飽和磁化が、bulk Feに比べ半分程度になっていることがわかった。これは、イオンビーム照射によるFeの窒化もしくは酸化によるものであると考えられる。また、飽和磁化M_sの温度変化について、VSMを用いて検討を行った。温度変化の結果を図3-7に示す。図3-7中に破線で磁化が100%α-Feの場合の温度変化の様子を室温での磁化を基準に示す。図から温度変化の割合が100%α-Feと比べ明らかに大きいことがわかる。これは、室温以下もしくは室温付近にキュリー点を持つ物質の存在をあらわしていると考えられる。

表3-1 IRD法による窒化鉄の磁気特性

成膜条件		入射角75° I _{ion} = 0.25 (A/m ²)/(Å/s)	入射角75° I _{ion} = 0.14 (A/m ²)/(Å/s)	入射角70° I _{ion} = 0.10 (A/m ²)/(Å/s)
飽和磁化 Ms (emu/g)	R.T.	93	137	134
	4.2K	116	152	150
保磁力 (Oe)	R.T.	265	835	597
	4.2K	593	1130	890
角型比	R.T.	0.56	0.36	0.34
	4.2K	0.60	0.45	0.43

3-2 X線回折

本研究における試料の飽和磁化M_sのα-Feのバルク値(218emu/g)からの減少の原因を検討するために、X線回折を行った。結果を図3-8に示す。結果からわかるように、全ての試料においてα-Feのメインピークの低角側にプロ

ードなピークが観察された。これらのブロードなピークは、窒化鉄 ($\text{Fe}_2\text{N}, \text{Fe}_3\text{N}, \text{Fe}_4\text{N}$)、酸化鉄 (Fe_2O_3) であると推定される。本研究における試料中に窒化鉄 ($\text{Fe}_2\text{N}, \text{Fe}_3\text{N}, \text{Fe}_4\text{N}$)、酸化鉄 (Fe_2O_3) が存在すると考えられる。

3-3 メスバウアー測定

今回作製した試料の窒化 ($\text{Fe}_2\text{N}, \text{Fe}_3\text{N}, \text{Fe}_4\text{N}$)、酸化 ($\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$) の状態を検討するために、メスバウアー測定を行った。結果を図3-9、10に示す。測定は、それぞれの試料について、室温で測定を行い、窒化が最も進んでいると考えられる 7.5° 入射・イオン電流 $I_{\text{ion}} = 0.25(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$ で作製した試料について 4.2K 行った。強磁性成分と常磁性成分の二つの成分により簡単なフィッティングを行った。図中に結果を破線で、表3-3にフィッティング結果を示す。

表3-2 メスバウアー測定結果

試料	フィッティング	面積比 (%)	アイソマーシフト (mm/sec)	内部磁場 (kOe)
入射角 7.5° $I_{\text{ion}} = 0.25$ (A/m^2)/($\text{\AA}/\text{s}$) R.T.	強磁性成分	38		330
	常磁性成分	62	.403	
入射角 7.5° $I_{\text{ion}} = 0.25$ (A/m^2)/($\text{\AA}/\text{s}$) 4.2K	α -Fe	66		340
	酸化鉄	34	.421	495
入射角 7.5° $I_{\text{ion}} = 0.14$ (A/m^2)/($\text{\AA}/\text{s}$) R.T.	強磁性成分	49		
	常磁性成分	51	.380	
入射角 7.0° $I_{\text{ion}} = 0.10$ (A/m^2)/($\text{\AA}/\text{s}$) R.T.	強磁性成分	54		
	常磁性成分	46	.380	

室温における常磁性成分に関して、イオン電流 $I_{\text{ion}} = 0.25(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$ で作製した試料の方がイオン電流 $I_{\text{ion}} = 0.10, 0.14(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$ で作製した試料よりも比率が多い。これは、イオン電流の増加により Fe の窒化もしくは酸化が促

進されたためであると考えられる。また、全てのサンプルにおいて α -Feのピークの外側に酸化鉄によるものと思われるピークが観察されている。4.2Kでの測定結果は、S/N比が悪いためフィッティングを行うのは難しいが、酸化鉄のピークがはっきりと確認された。

3-4 構造観察

図3-11~図3-13に、作製した試料のSEMによる表面写真を示す。蒸着源(Fe)の入射方向を、図中に矢印で示す。写真中で、通常の斜方蒸着において見られるような短冊の形に似た柱状構造が見られる。柱の平均的な幅はおよそ1500Åである。作成条件により、この幅方向の構造について、大きな違いは観察されなかった。70°入射の試料と75°入射の試料において、柱状構造体について、低角入射の70°で作製した試料の方が密な膜になっていると考えられる。また、短冊状の柱状組織が、直径400~600Å程度の小さい柱から構成されていることがわかる。

図3-14~図3-17にTEMによる断面写真を示す。図3-17の入射角75°、イオン電流0.14(A/m²)/(Å/s)で作製した試料のTEM写真より格子間距離を測定し、化合物の同定を行った。図3-17中に測定部位を、表3-3に同定結果を示す。

表3-3 格子間距離より同定した鉄化合物

(試料作成条件：入射角75°、イオン電流0.14(A/m²)/(Å/s))

部位	格子間距離(Å)	同定物質
1	2.92	γ -Fe ₂ O ₃ (220) Fe ₃ O ₄ (220)
2	2.60	γ -Fe ₂ O ₃ (310)
3	2.60	γ -Fe ₂ O ₃ (310)
4	2.03	α -Fe(110)
5	2.03	α -Fe(110)
6	2.16	γ -Fe ₂ O ₃ (321)
7	2.93	γ -Fe ₂ O ₃ (220)
8	2.82	γ -Fe ₂ O ₃ (221)
9	3.06	γ -Fe ₂ O ₃ (221)
10	2.06	α -Fe(110)
11	2.06	α -Fe(110)

また、図3-18に入射角75°・イオン電流0.14(A/m²)/(Å/s)、入射角75°・イオン電流0.25(A/m²)/(Å/s)で作製した試料の電子線回折像を示す。表3-4

に、入射角 7.5° ・イオン電流 $0.14(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$ で作製した試料の電子線回折の解析結果を示す。

表 3-4 電子線回折結果

(試料作成条件：入射角 7.5° 、イオン電流 $0.14(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$)

半径(cm)	面間隔 (\AA)	同定物質
24.60	1.02	α -Fe(220)
21.25	1.18	α -Fe(211)
20.01	1.25	γ -Fe ₂ O ₃ (622)
16.90	1.49	γ -Fe ₂ O ₃ (440)
16.50	1.52	γ -Fe ₂ O ₃ (521)
15.75	1.59	γ -Fe ₂ O ₃ (511)
12.25	2.05	α -Fe(110)
9.90	2.54	γ -Fe ₂ O ₃ (311) Fe ₃ O ₄ (311)
8.40	2.99	γ -Fe ₂ O ₃ (220) Fe ₃ O ₄ (220)

以上より、金属鉄、酸化鉄の存在が明らかになったが、窒化鉄の存在は確認できなかった。ここで、 α -Fe(110)の電子線回折ピークを用いて暗視野像の観察を行った。明視野像を図3-19, 21に、暗視野像を図3-20, 22に示す。図3-20, 22中で白く見えているのが α -Fe(110)面である。金属鉄が柱状構造の中心部に位置していることがわかった。

3-5 磁気異方性の測定

表3-5に、トルク計による3次元での磁気異方性の測定結果を示す。試料に対する測定面の方向は図3-23に示す通りであり、膜面内での異方性定数を K_{xy} 、膜面に垂直な2平面での異方性定数を K_{yz} , K_{zx} で表す。

x-z面での測定から、膜面に対する磁化容易軸の立ち上がり角 α を求めることができる。

また、SEM観察より、柱状構造の立ち上がり角を測定した。結果を表3-5に合わせて示す。

表3-5 トルク測定結果

成膜条件	入射角 75° $I_{\text{ion}} = 0.25$ (A/m ²)/(Å/s)	入射角 75° $I_{\text{ion}} = 0.14$ (A/m ²)/(Å/s)	入射角 70° $I_{\text{ion}} = 0.10$ (A/m ²)/(Å/s)
K _{xy} (erg/cm ³)	7.5×10^4	8.0×10^3	4.8×10^4
K _{yz} (erg/cm ³)	5.0×10^5	3.4×10^5	6.2×10^5
K _{zx} (erg/cm ³)	7.5×10^5	6.9×10^5	1.1×10^6
充填率	0.44	0.48	0.43
柱状構造の 立ち上がり角	39°	43°	48°

3-6 電気抵抗測定

作製したサンプルの電気抵抗の測定を行った。室温から 10K の温度範囲で測定を行った。結果を図 3-24 ~ 図 3-26 に示す。抵抗率は、 $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ オーダーで、バルク Fe の抵抗率 ($8.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm at } 0^\circ\text{C}$) より 3 オーダー大きな値を示している。これは、柱状構造による空隙率の増加・IRD 法による窒化の効果・酸化の効果によるものと考えられる。

また、温度変化の測定結果より、入射方向の抵抗変化の傾向と垂直方向の抵抗変化の傾向に明らかな違いが観察された。入射方向の抵抗変化は、10K からの抵抗低下の後増加に転じ、再び減少する。垂直方向の抵抗変化は、10K より抵抗増加の後飽和、もしくは減少の後再び増加している。入射方向は、半導体が主に電気伝導を担っている。垂直方向は、金属が主に電気伝導を担っていると考えられる。

3-7 XPS 分析

作製した試料の、窒素・酸素の割合を調べるため、入射角度 70 度イオン電流 $0.1 (\text{A/m}^2) / (\text{Å/s})$ で作製した試料について XPS 分析を行った。結果を表 3-6 に示す。表 3-6 には、厚さ $10 \mu\text{m}$ の Fe₄N Foil の測定値も示した。

Fe₄N Foil の測定結果より、膜中の Fe が全て Fe₄N になっていると仮定すると 61.5atm% の Fe のうち 37.5atm% の Fe が窒化していることになる。電子線回折、TEM 観察、X 線回折、室温でのメスバウアー分析の結果より、Fe₄N については

きりした存在を表す結果は得られていないことから、窒素は Fe 格子間もしくは γ -Fe₂O₃Fe 格子中に分散し結晶化していない、または窒化がさらに進み、室温以下にキュリー点を持つ ϵ -Fe_{2.12}N (T_c=160K)、 ϵ -Fe_{2.08}N (T_c=120K)、 ϵ -Fe_{2.04}N (T_c=13K) が生成しているのではないかと考えられる。

表3-6 XPS分析結果

元素	Fe	N	O
IRD法による 試料	61.5	3.7	24.5
Fe ₄ N Foil	86.8	8.5	4.6

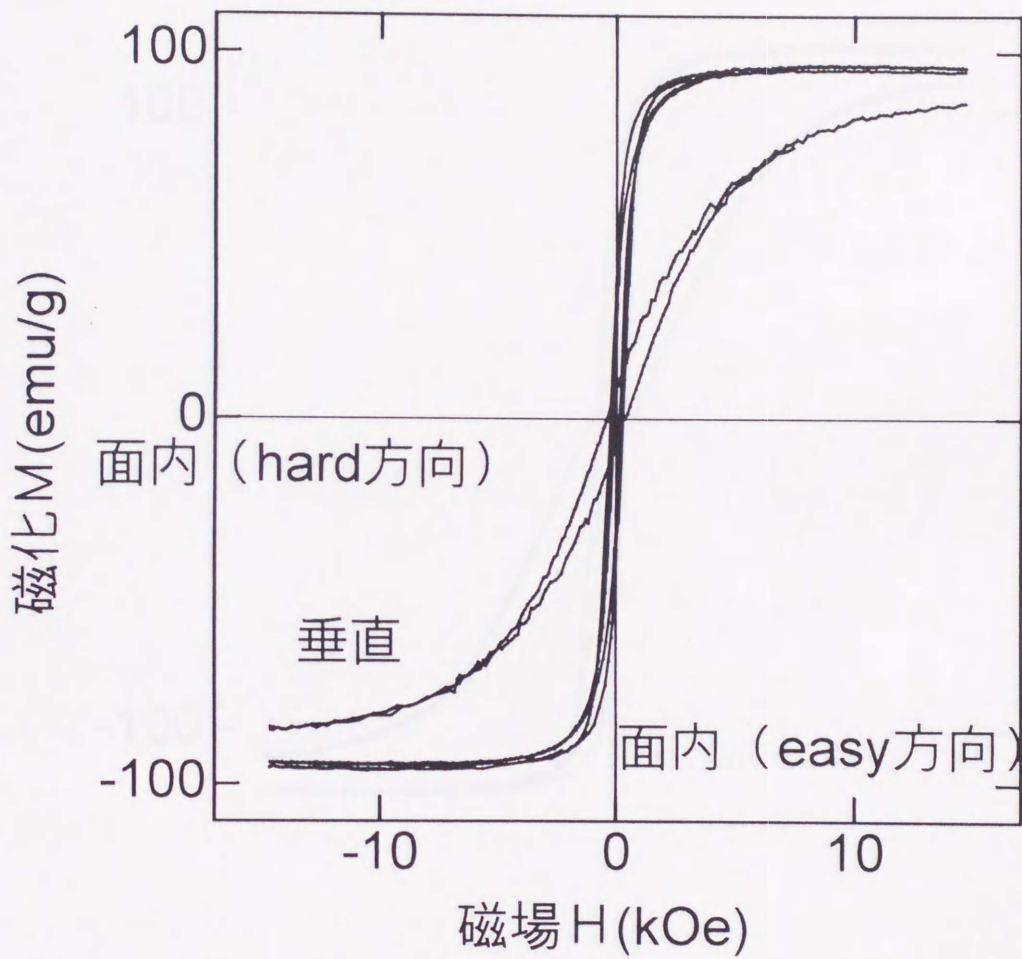


図3-1 入射角度75度・イオン電流 $0.25 \text{ (A/m}^2) / (\text{\AA/s})$ で作製した試料の磁化測定結果 (室温)

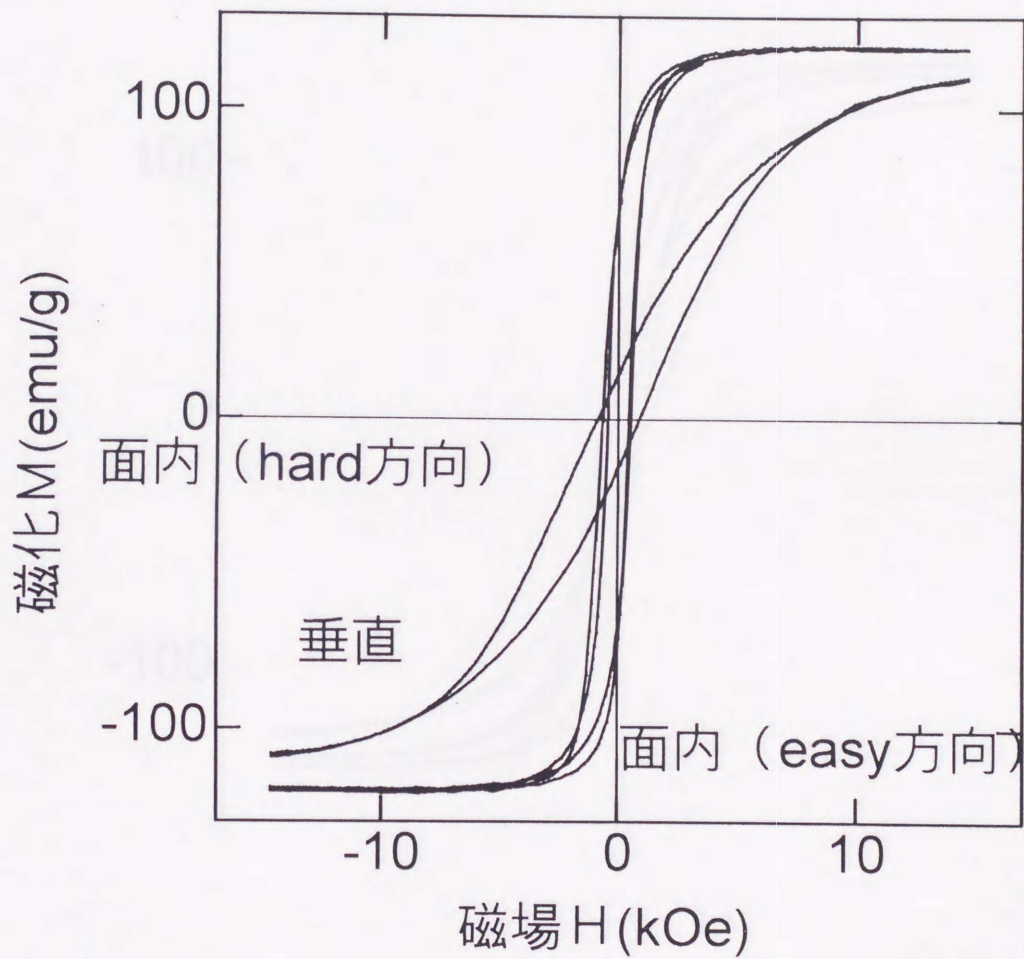


図3-2 入射角度75度・イオン電流 $0.25 \text{ (A/m}^2) / (\text{\AA}/\text{s})$
 で作製した試料の磁化測定結果 (4.2 K)

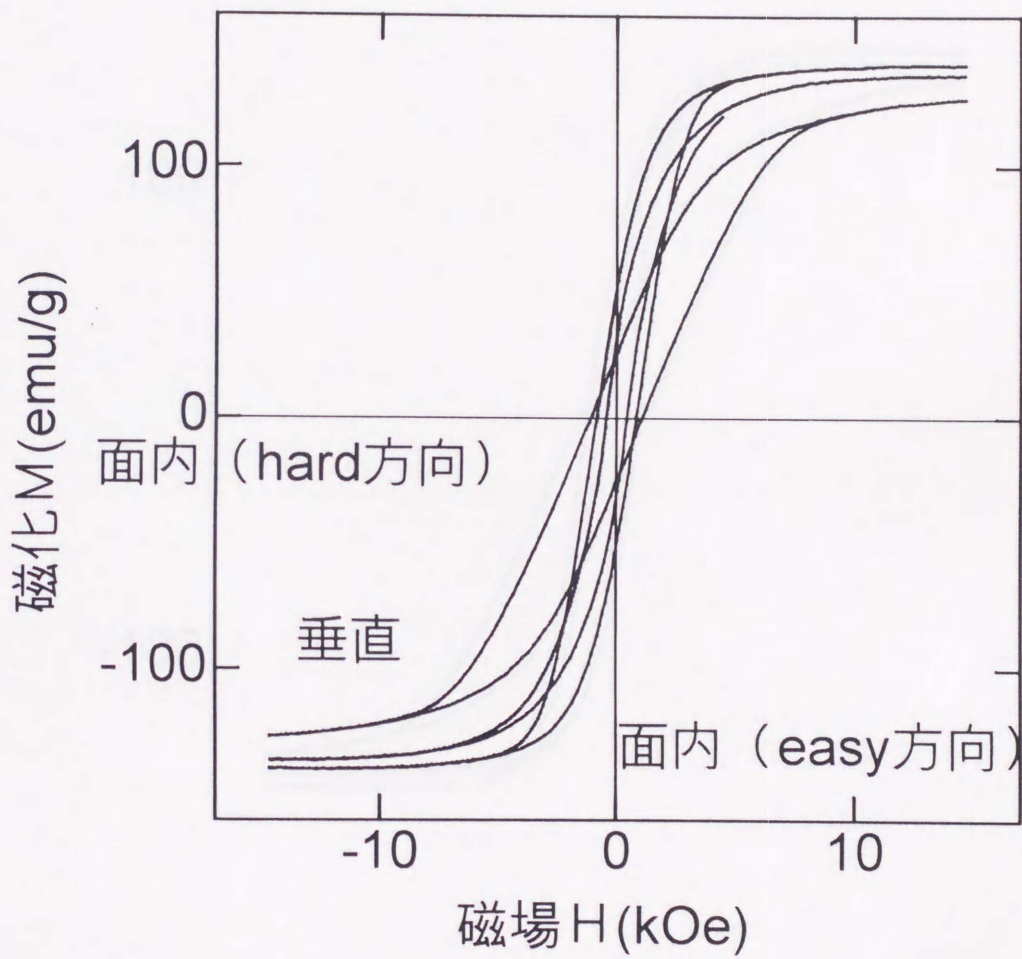


図3-3 入射角度75度・イオン電流 $0.14 \text{ (A/m}^2) / (\text{\AA}/\text{s})$ で作製した試料の磁化測定結果(室温)

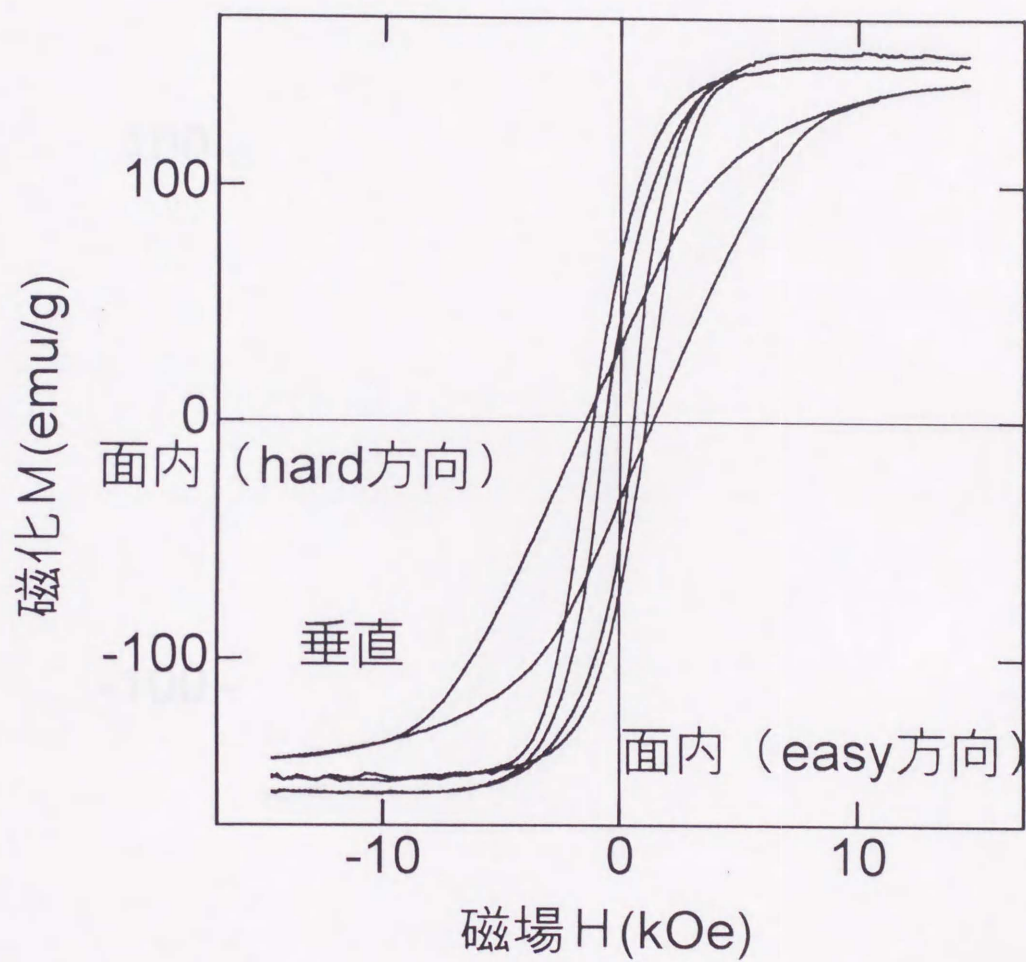


図3-4 入射角度75度・イオン電流 $0.14 \text{ (A/m}^2) / (\text{\AA}/\text{s})$ で作製した試料の磁化測定結果 (4.2K)

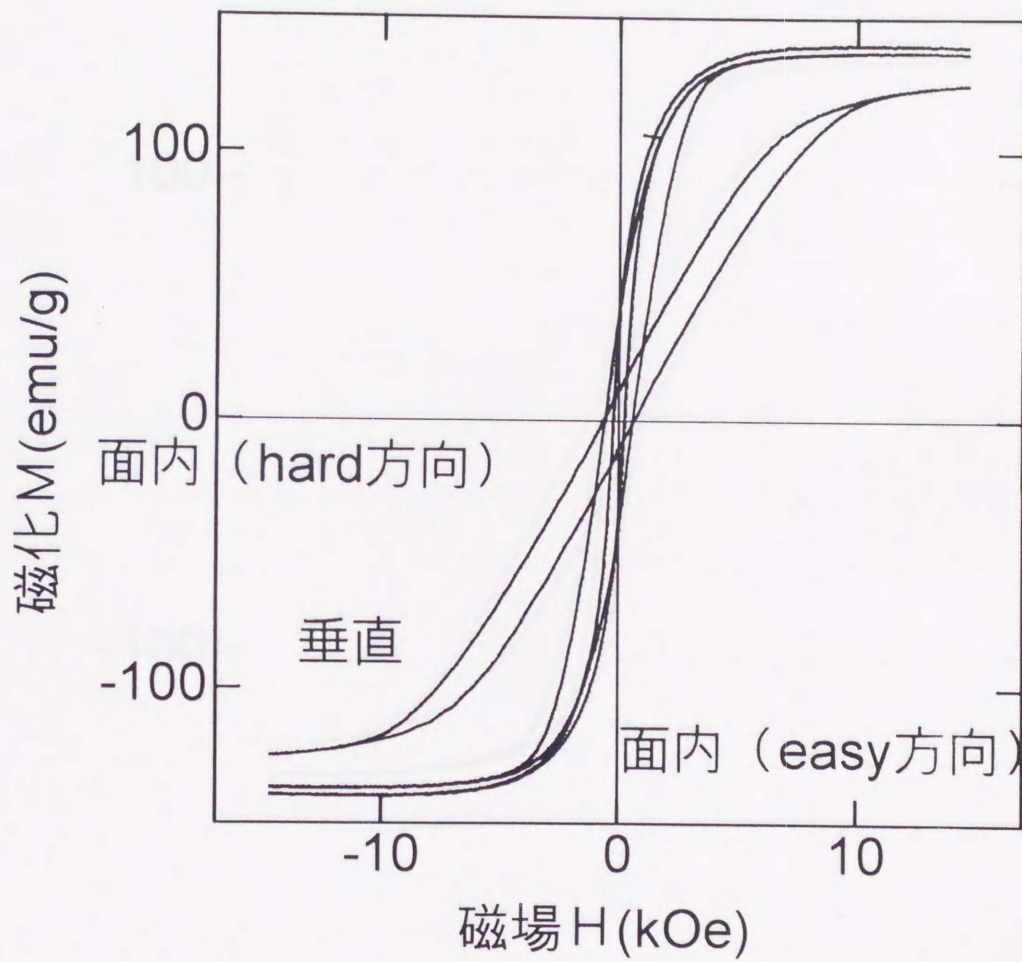


図3-5 入射角度70度・イオン電流 $0.10 (\text{A/m}^2) / (\text{\AA}/\text{s})$ で作製した試料の磁化測定結果(室温)

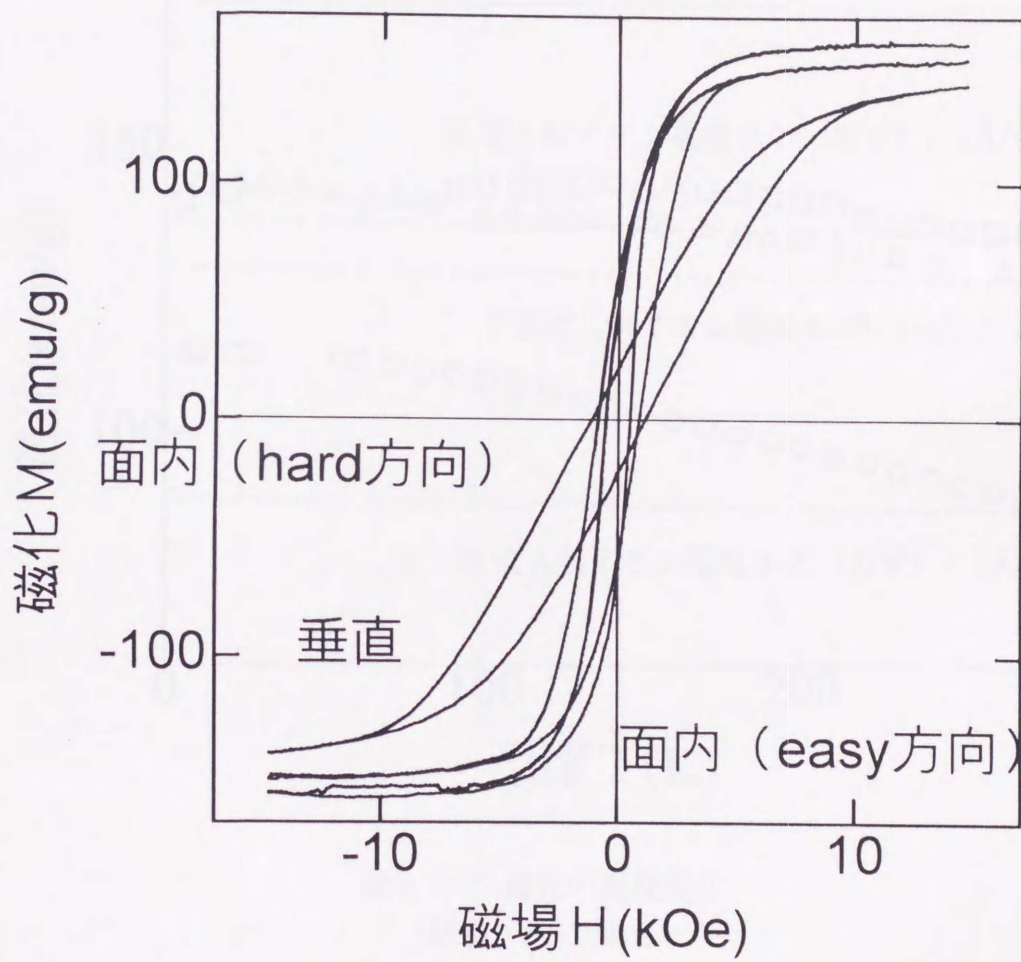


図3-6 入射角度70度・イオン電流 $0.10 \text{ (A/m}^2) / (\text{\AA}/\text{s})$ で作製した試料の磁化測定結果(室温)

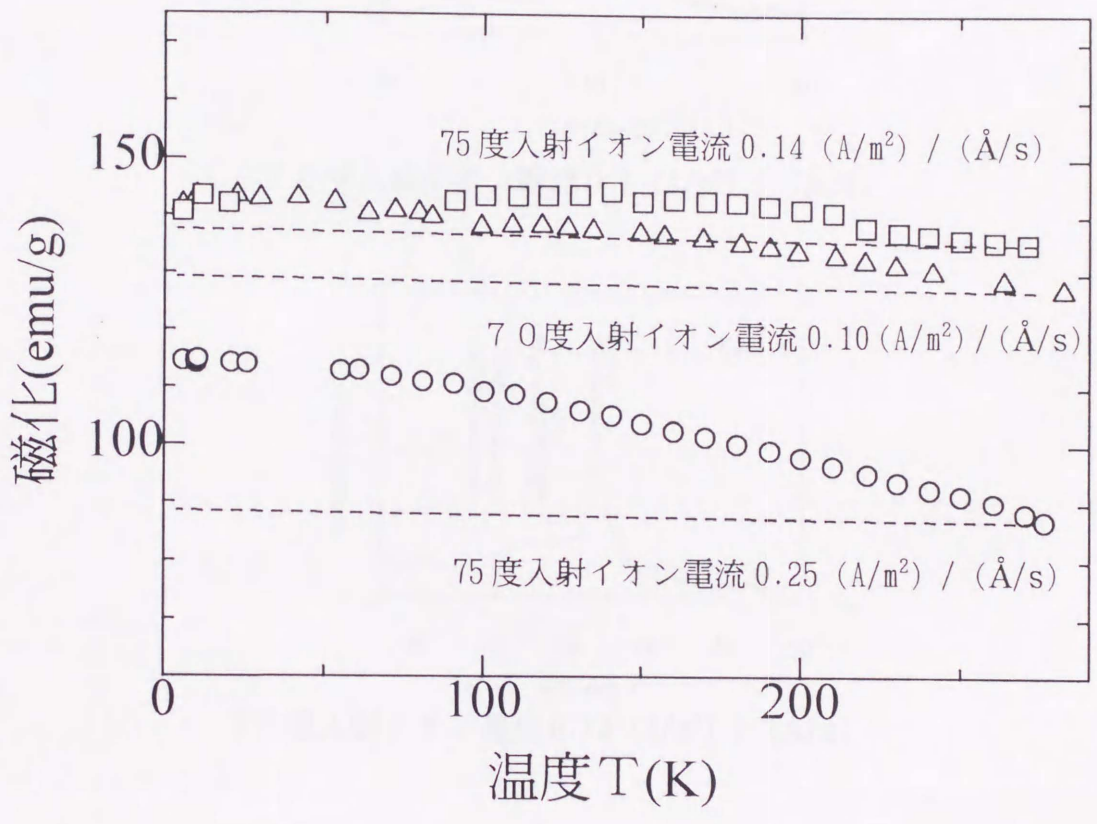
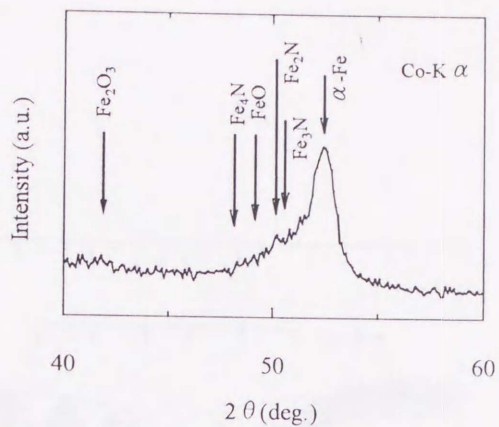
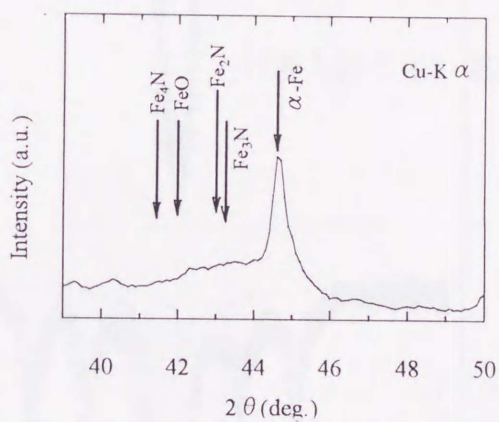


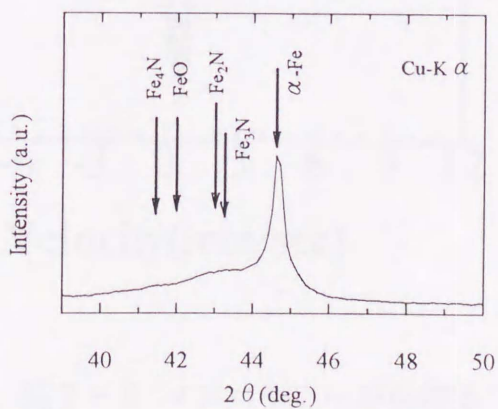
図3-7 磁化の温度変化
(破線: Fe の場合)



70度入射イオン電流 $0.1 \text{ (A/m}^2) / (\text{\AA/s})$



75度入射イオン電流 $0.14 \text{ (A/m}^2) / (\text{\AA/s})$



75度入射イオン電流 $0.25 \text{ (A/m}^2) / (\text{\AA/s})$

図3-8 X線回折結果

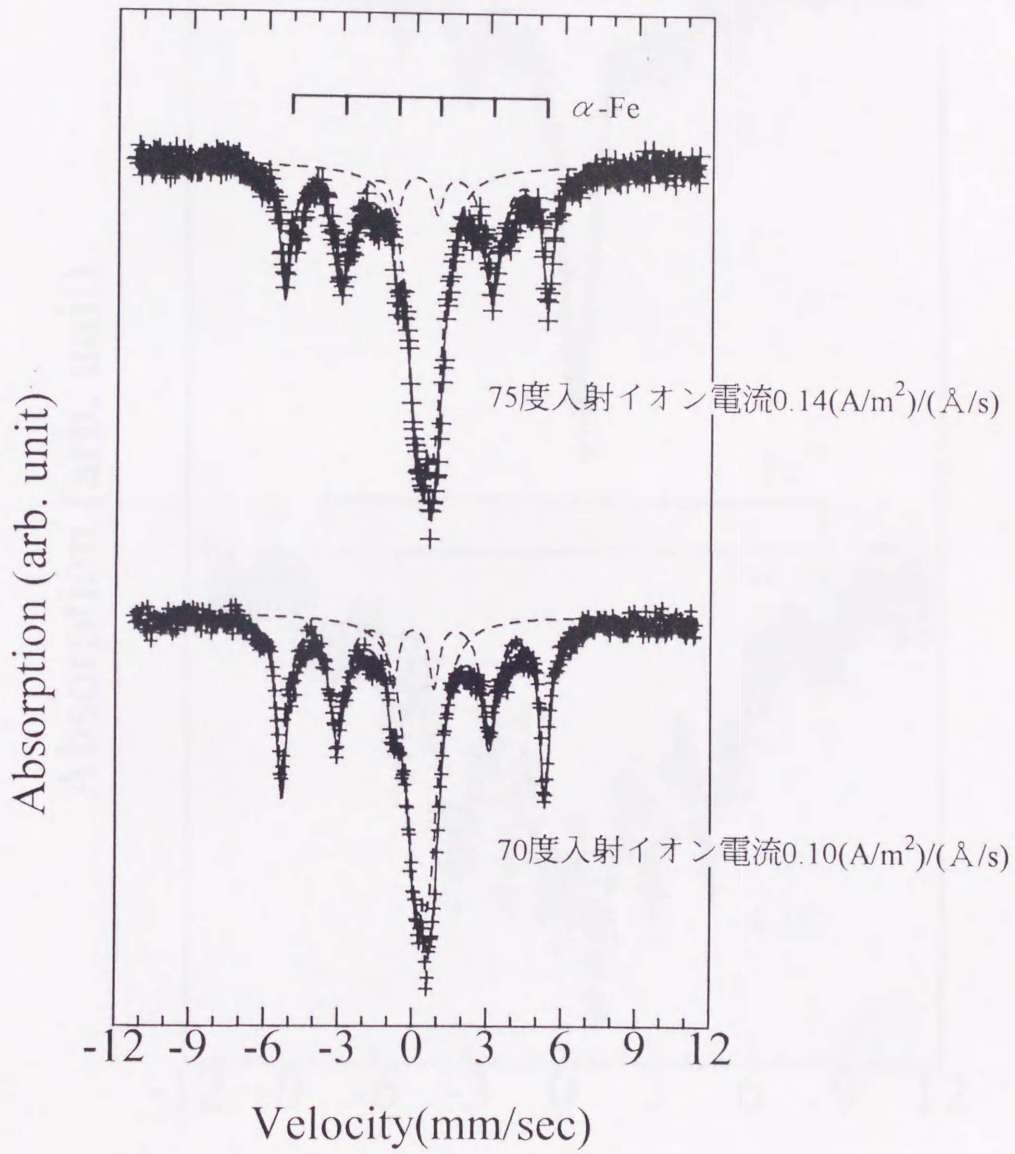


図3-9 メスバウアー分析結果

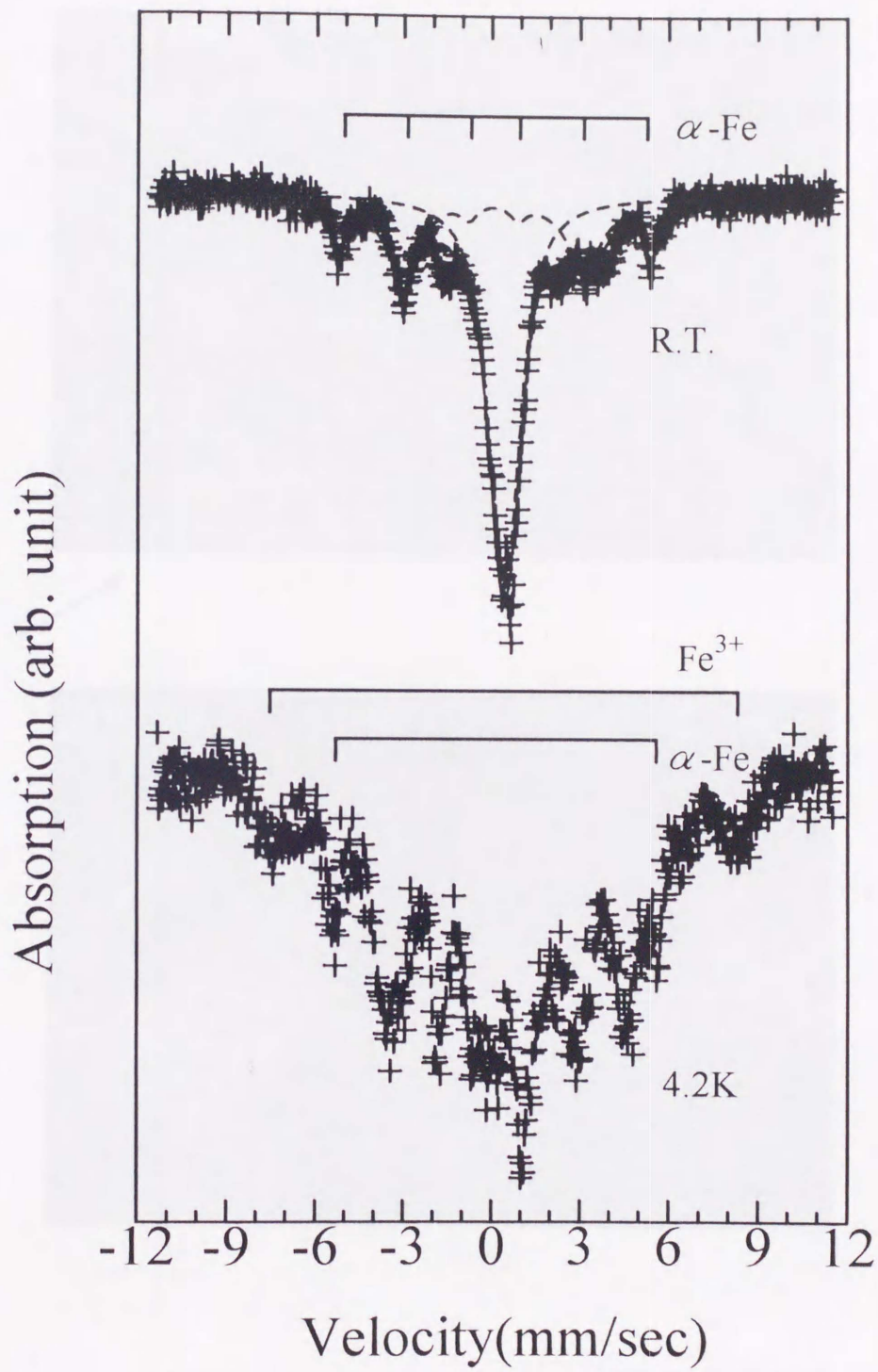
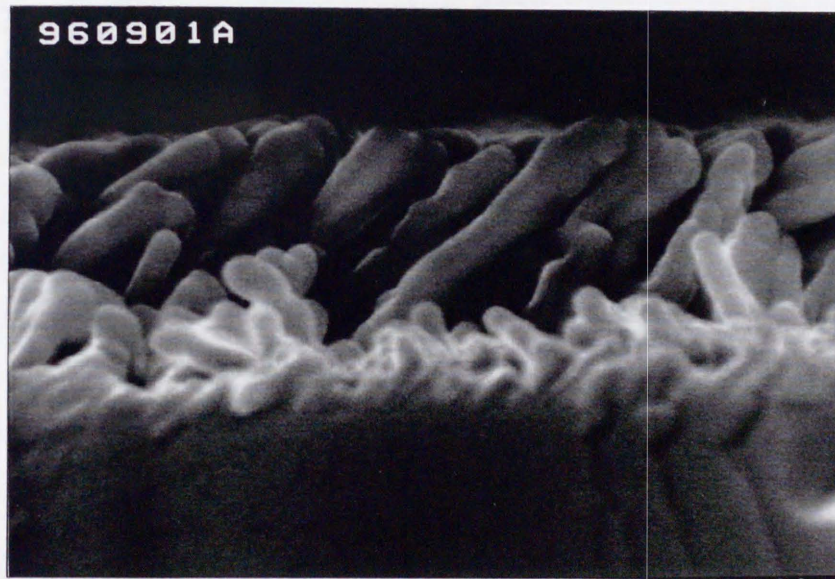
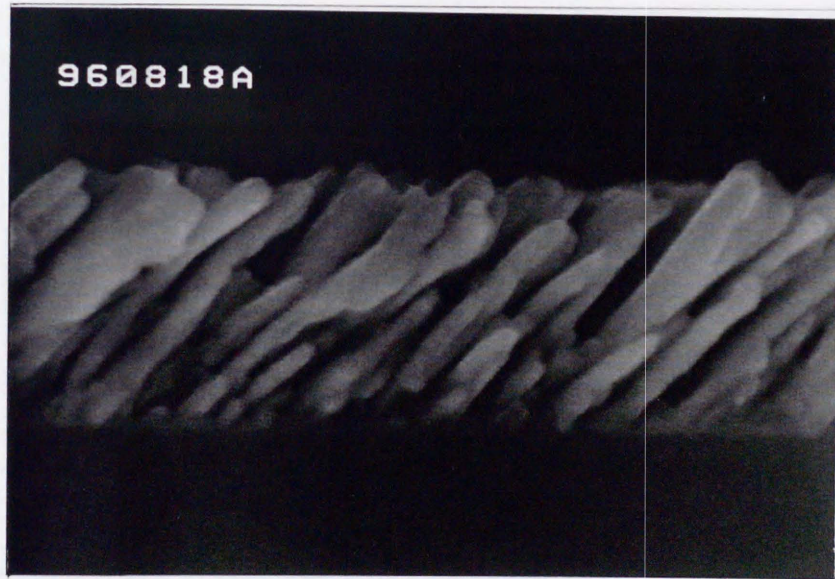
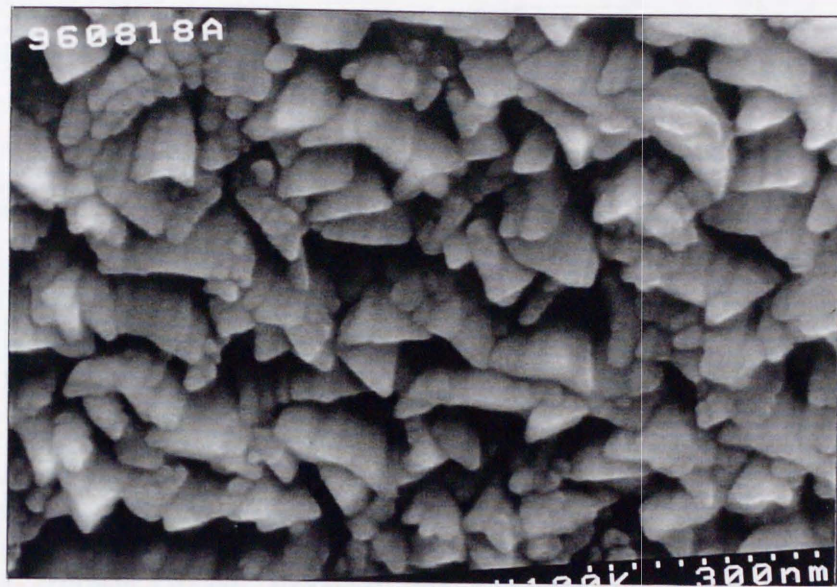


図3-10 メスバウアー分析結果
75度入射イオン電流 $0.25(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$



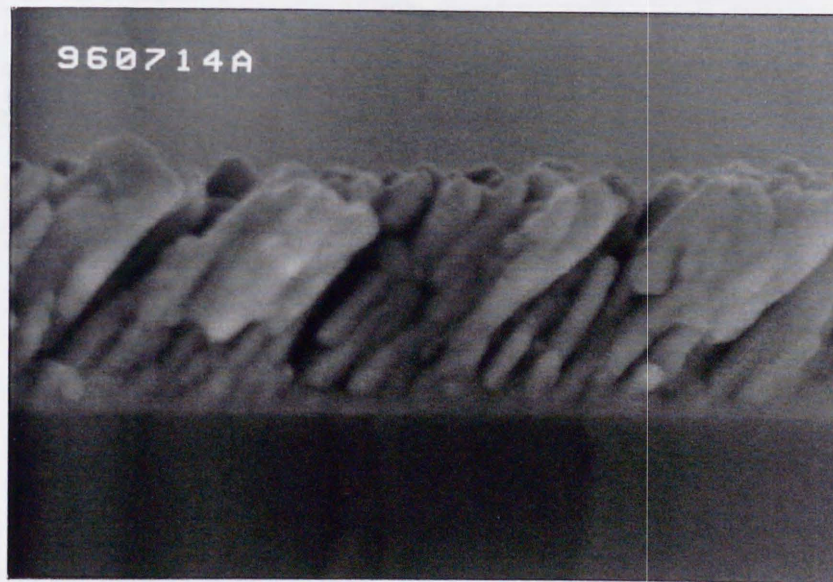
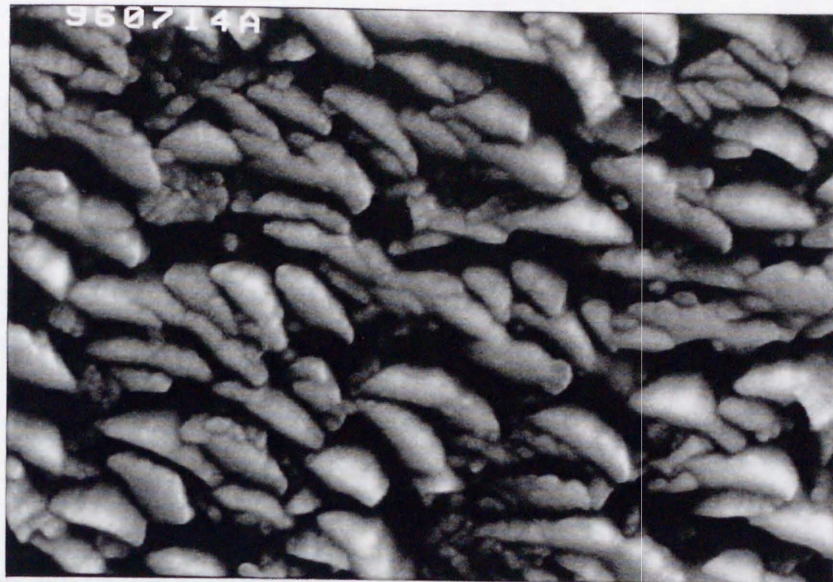
3000 Å

図3-11 SEM写真
入射角度75度イオン電流0.25 (A/m²) / (Å/s)



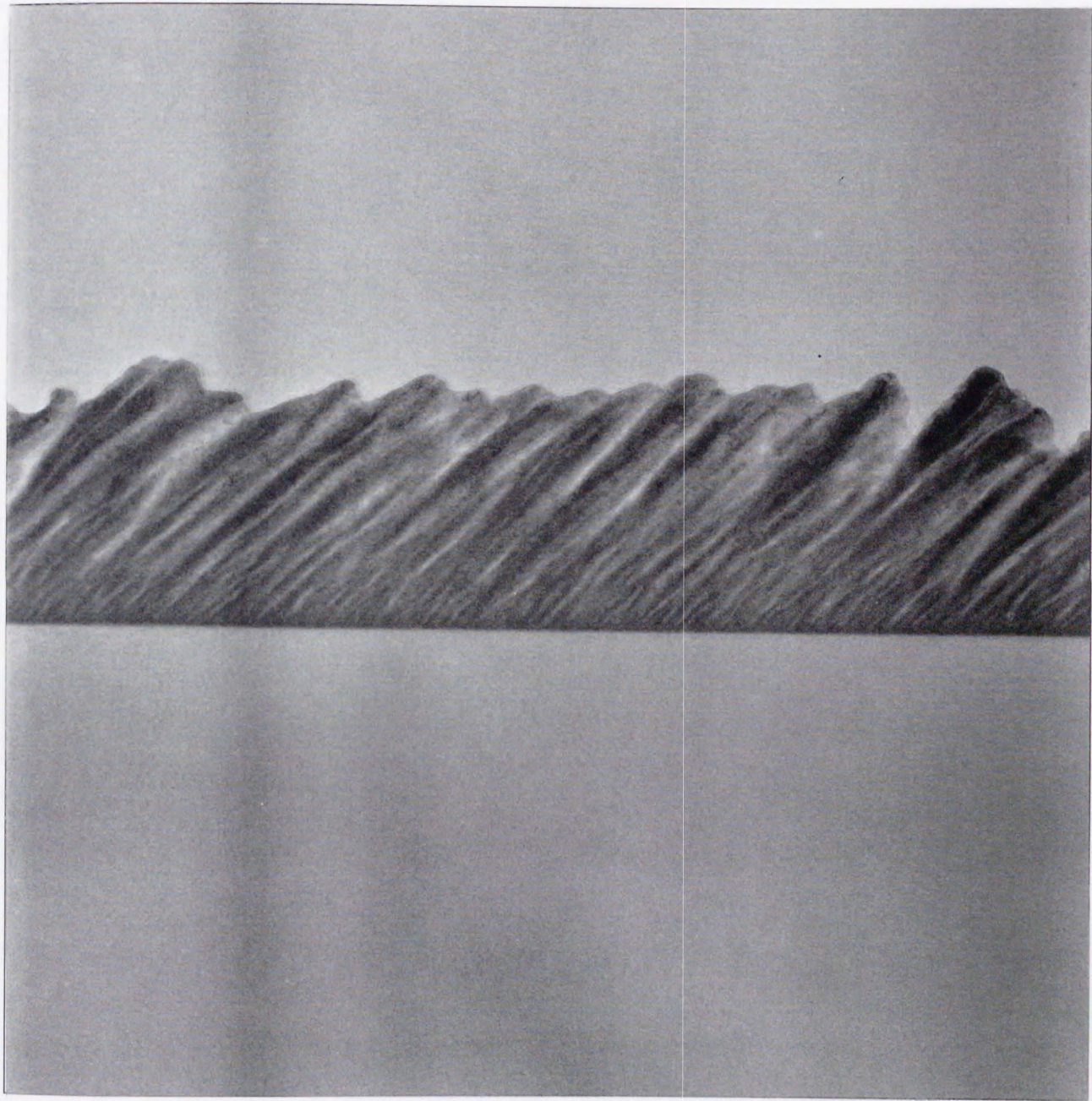
3000 Å

図3-12 SEM写真
 入射角度75度イオン電流0.14 (A/m²) / (Å/s)



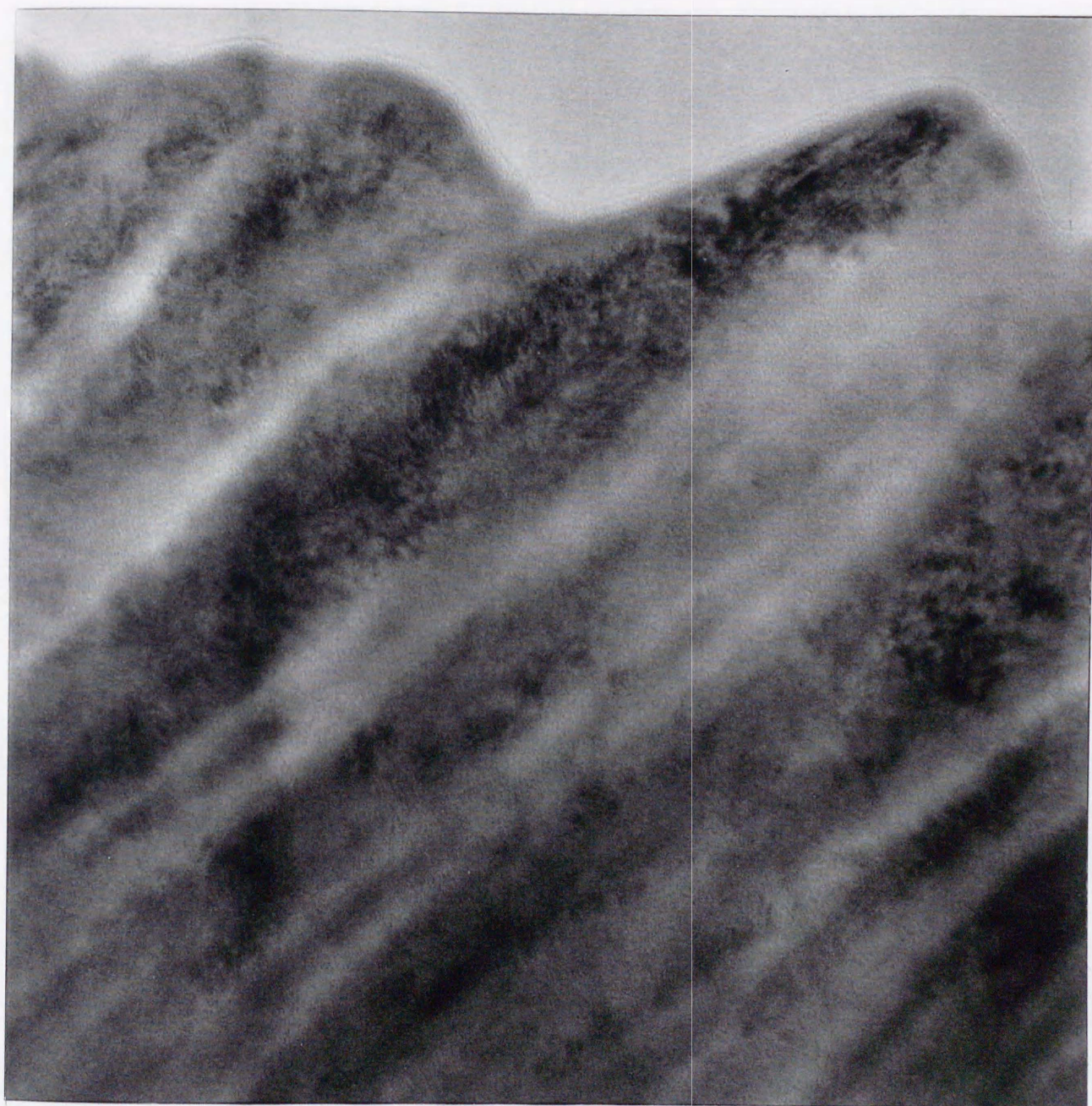
3000 Å

図3-13 SEM写真
入射角度70度イオン電流0.10 (A/m²) / (Å/s)



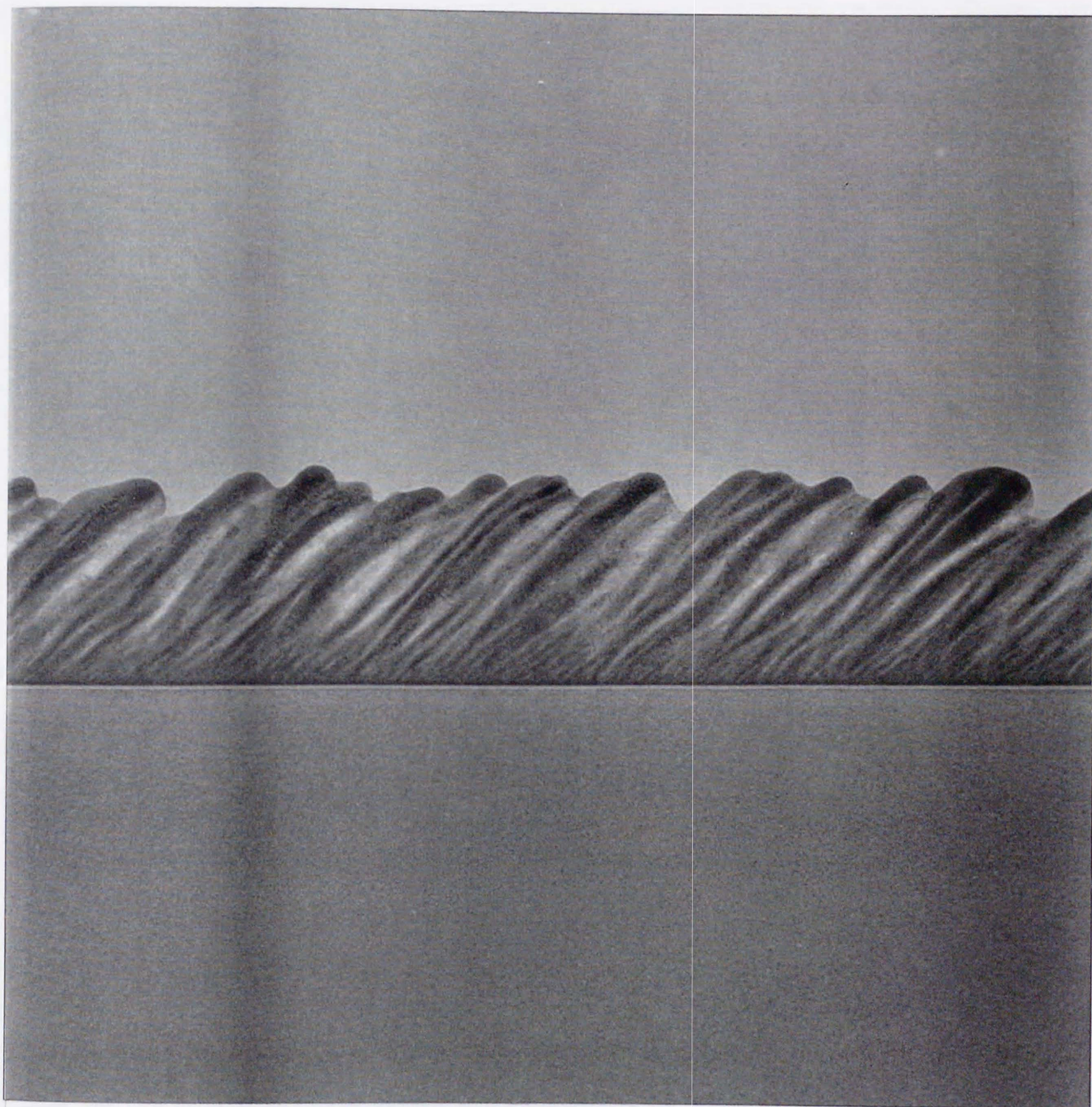
3000 Å

図3-14 TEM写真(10万倍)
入射角度7.5度イオン電流 $0.25(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{Å}/\text{s})$



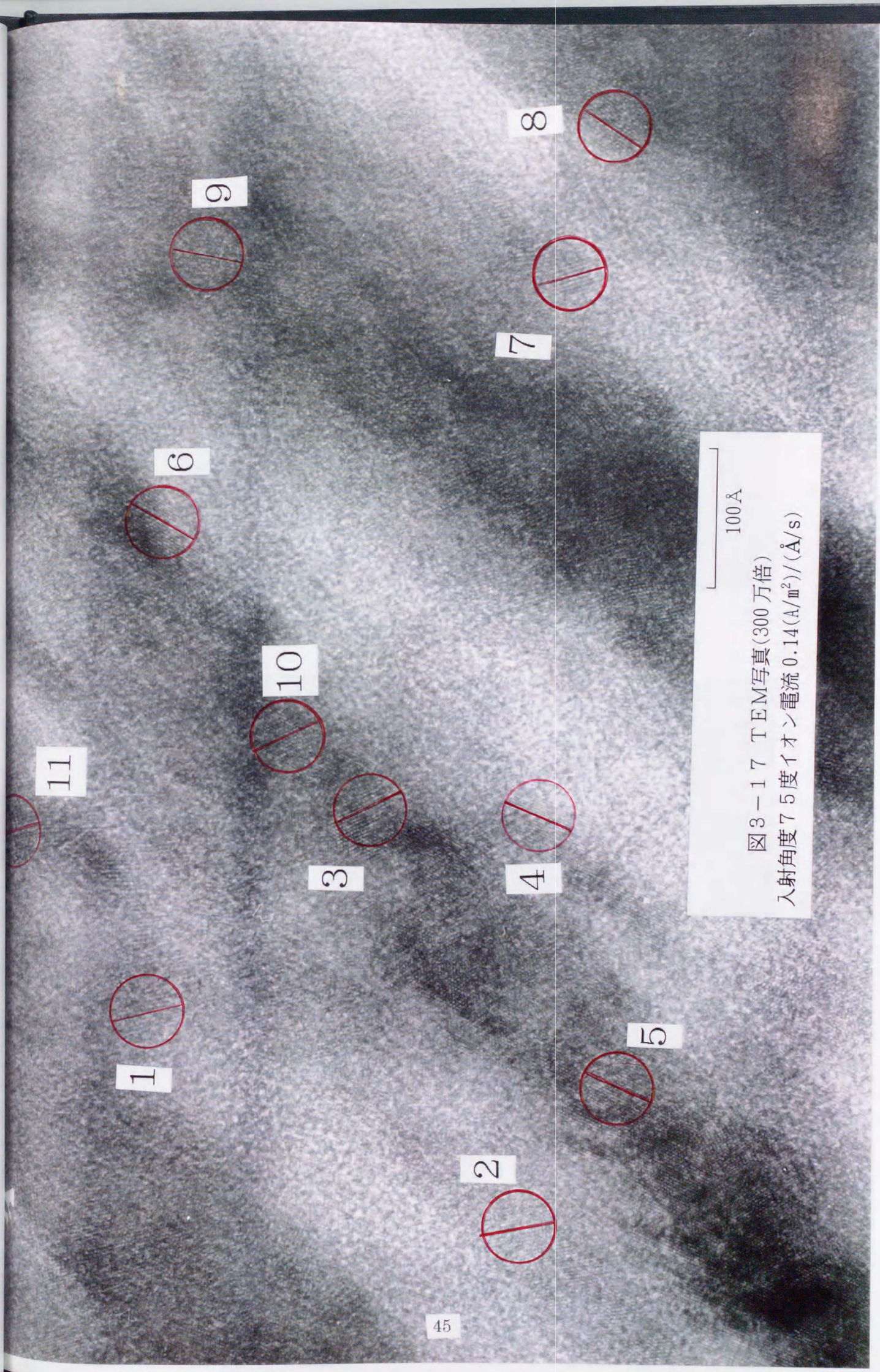
600 Å

図3-15 TEM写真 (50万倍)
入射角度75度イオン電流 $0.25(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{Å}/\text{s})$



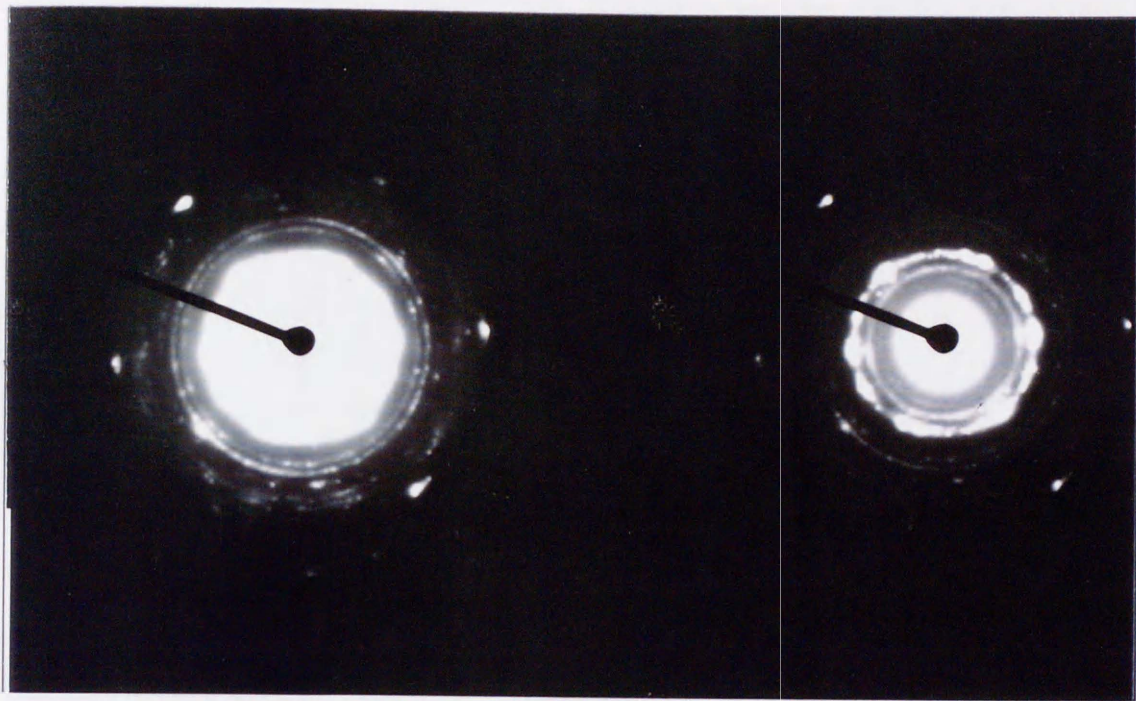
3000 Å

図3-16 TEM写真(10万倍)
入射角度75度イオン電流 $0.14(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{Å}/\text{s})$

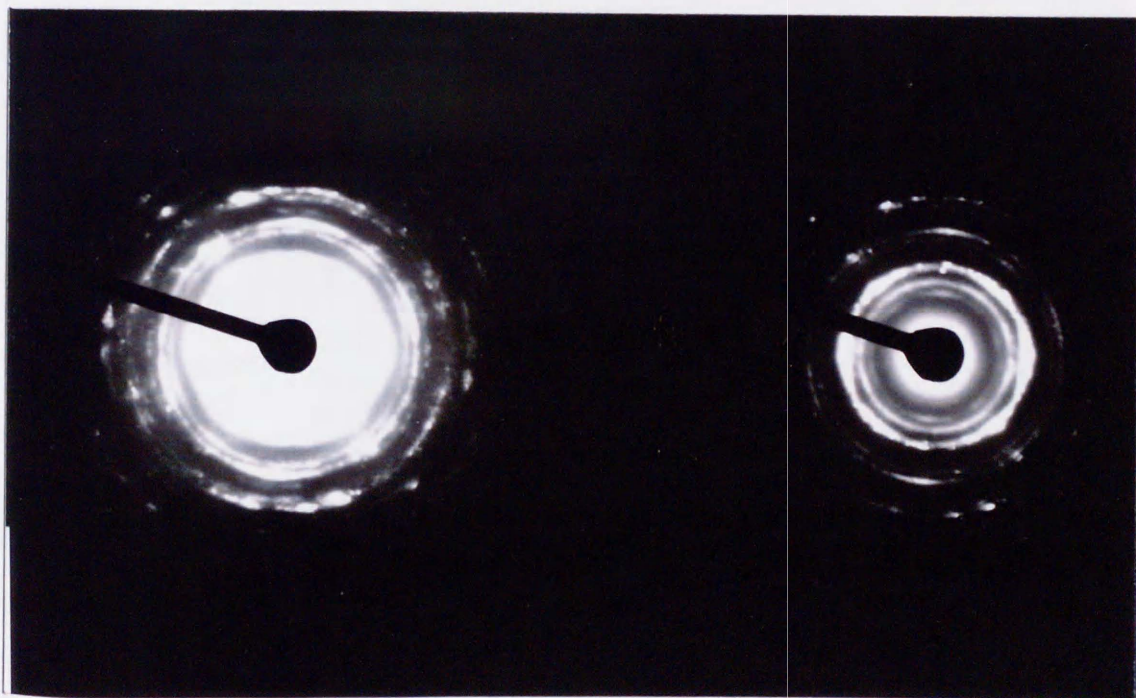


100 Å

図3-17 TEM写真(300万倍)
入射角度75度イオン電流0.14(A/m²)/(Å/s)



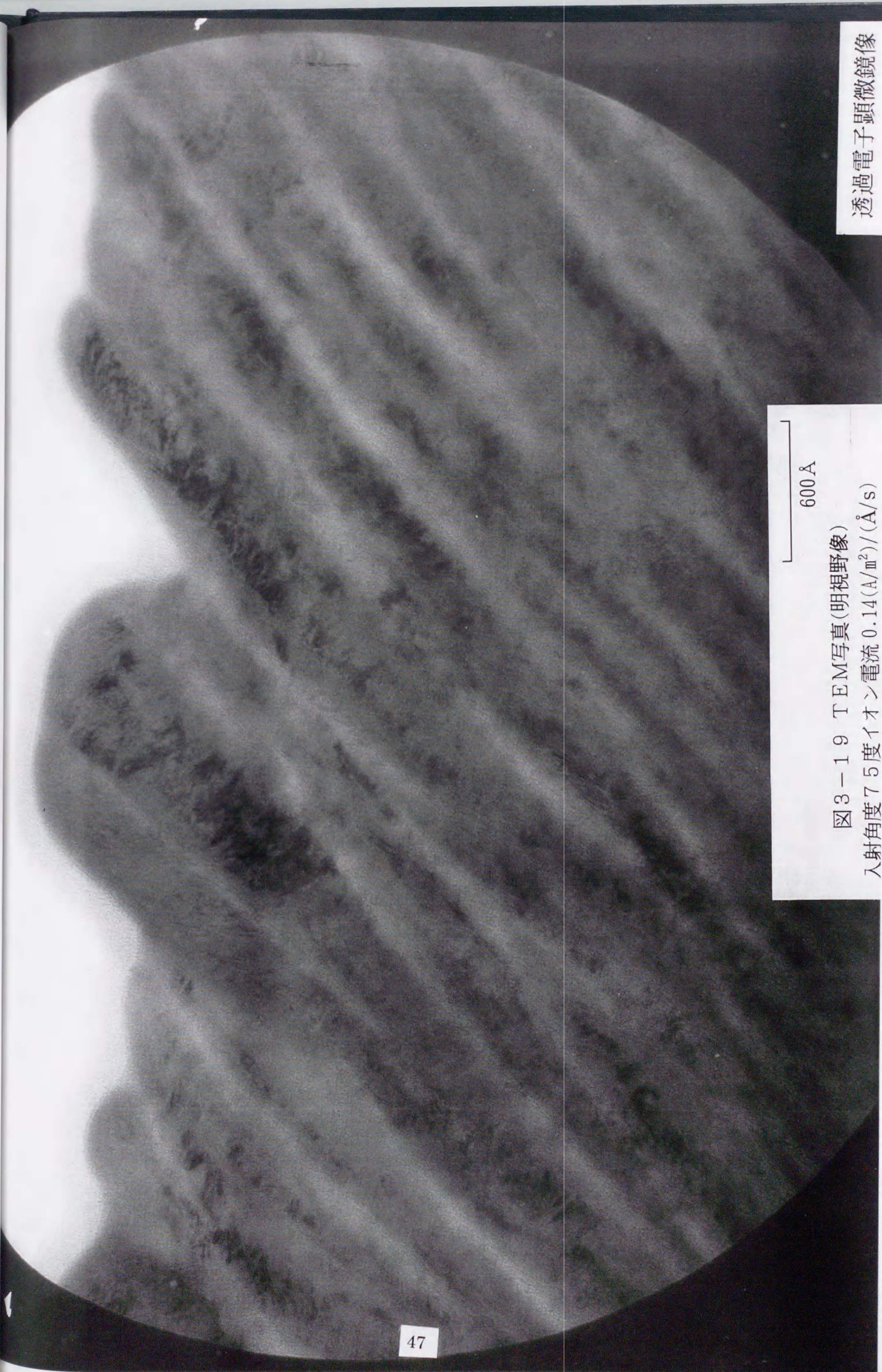
入射角度 7.5 度 イオン電流 $0.25(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$



入射角度 7.5 度 イオン電流 $0.14(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$

図 3-18 電子線回折写真

(カメラ長 : 1m)



透過電子顕微鏡像

600 Å

図3-19 TEM写真(明視野像)

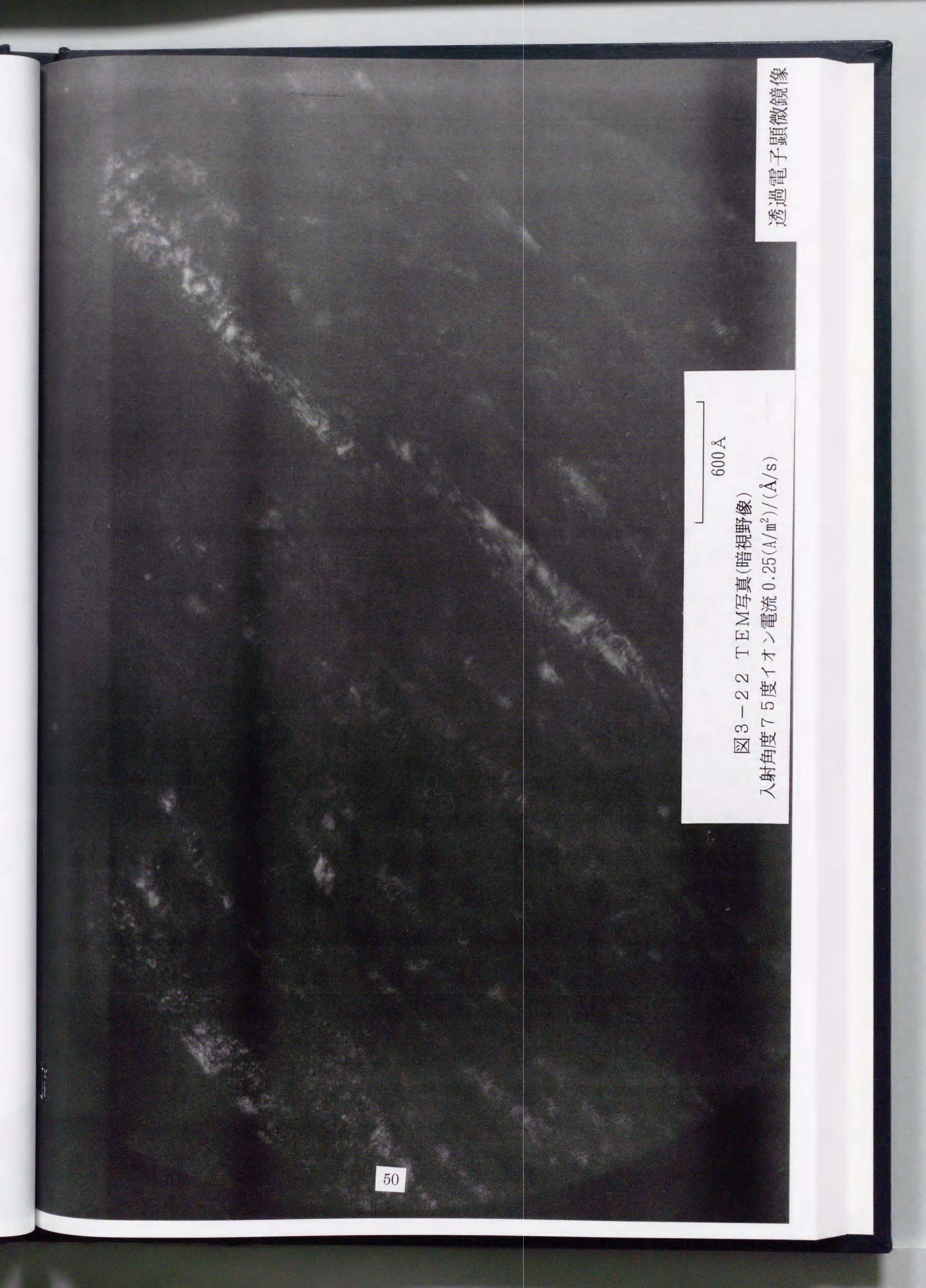
入射角度75度イオン電流0.14(A/m²)/(Å/s)

600 Å

図3-20 TEM写真(暗視野像)
入射角度75度イオン電流0.25(A/m²)/(Å/s)



600 Å
図3-21 TEM写真(明視野像)
入射角度75度イオン電流0.14(A/m²)/(Å/s)



600 Å

図3-22 TEM写真(暗視野像)

入射角度75度イオン電流0.25(A/m²)/(Å/s)

透過電子顕微鏡像

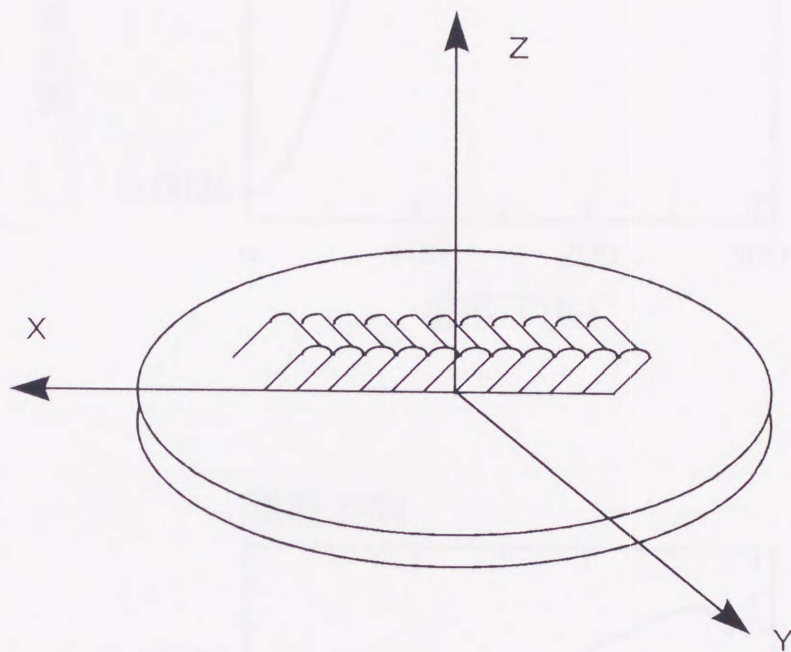


図3-23 トルク測定のための磁気異方性測定方向

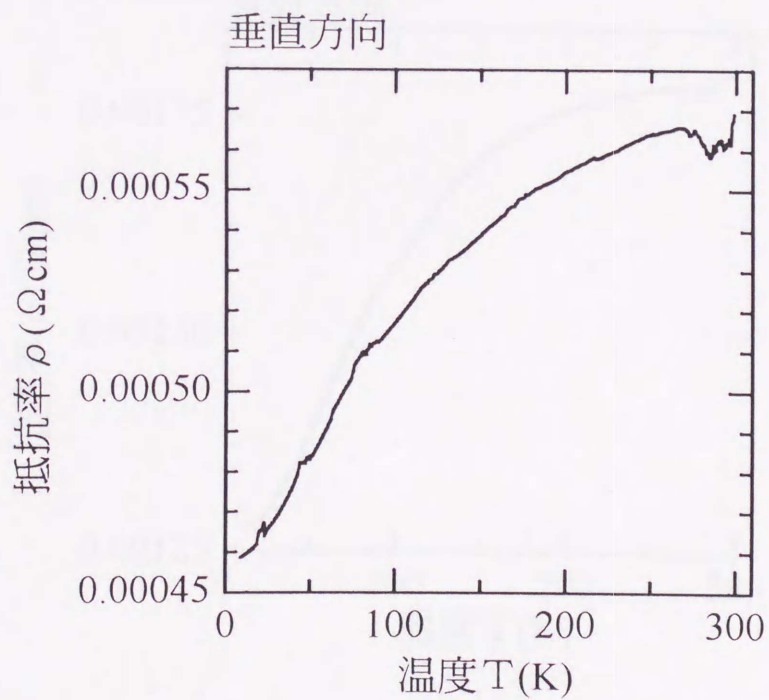
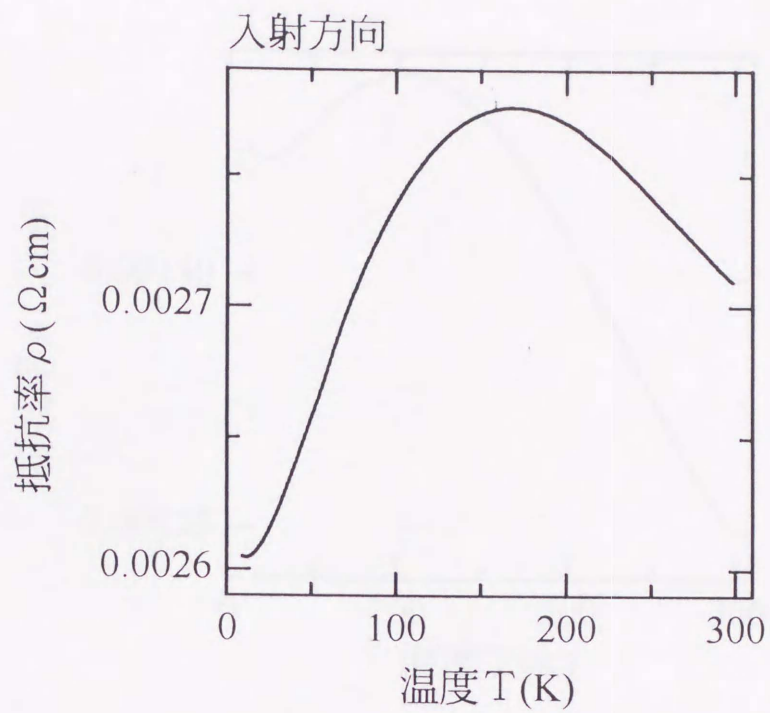


図 3-24 抵抗の温度変化
75度入射イオン電流 $0.25(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$

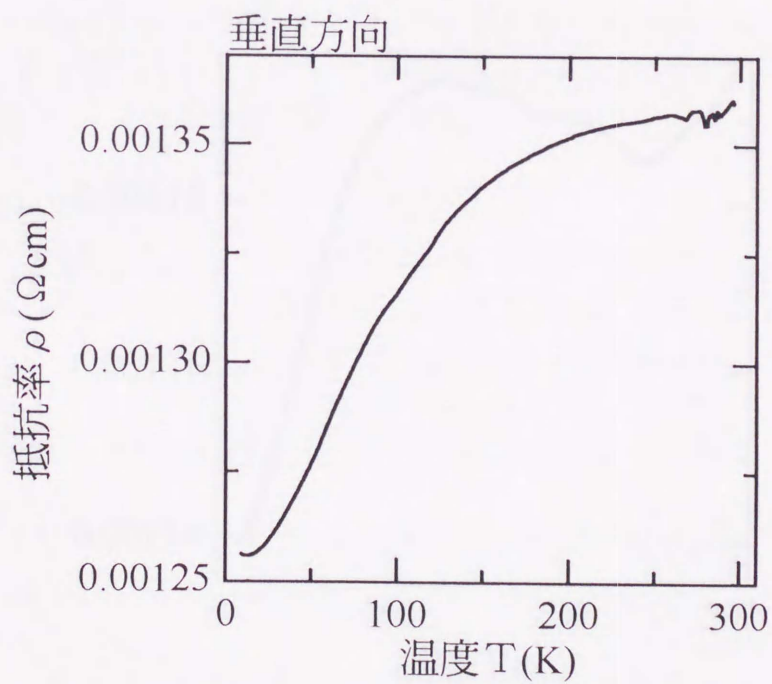
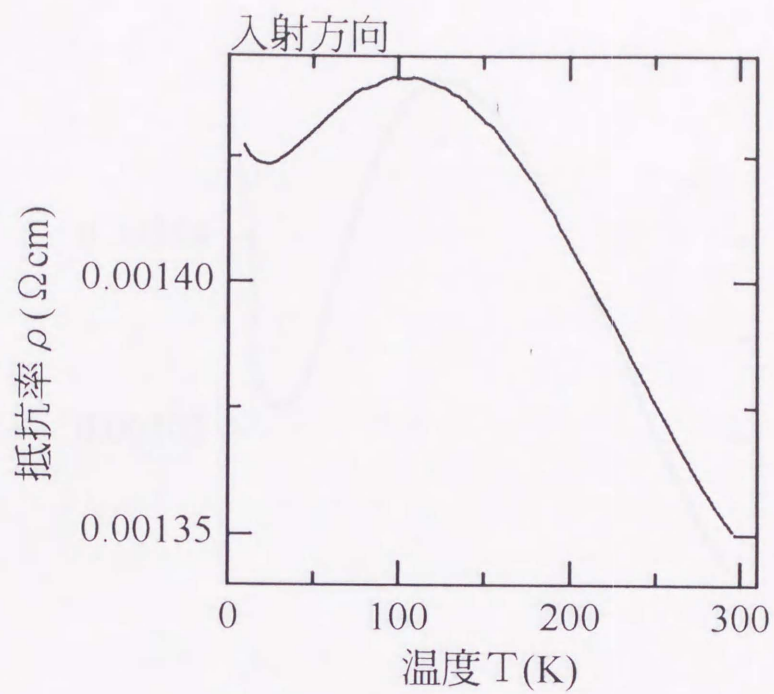


図3-25 抵抗の温度変化
75度入射イオン電流 $0.14(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$

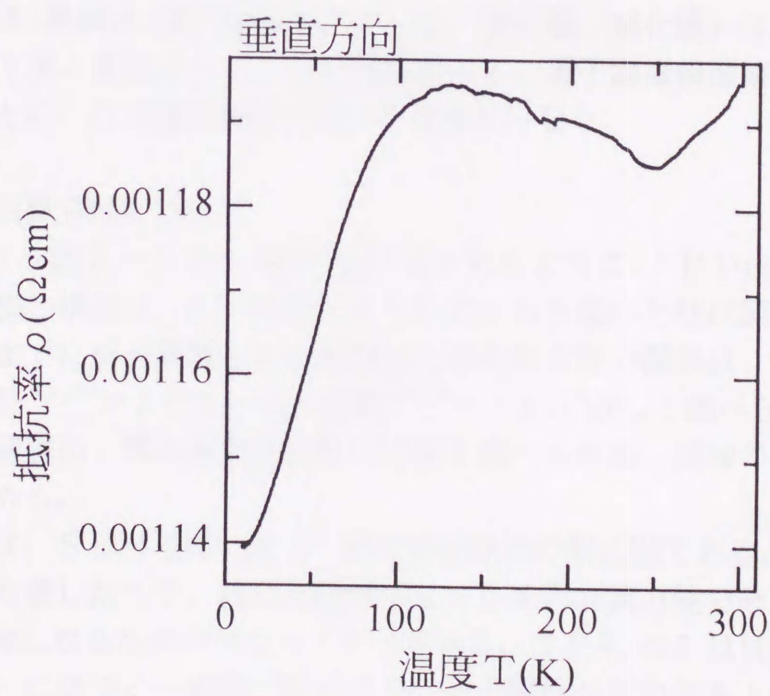
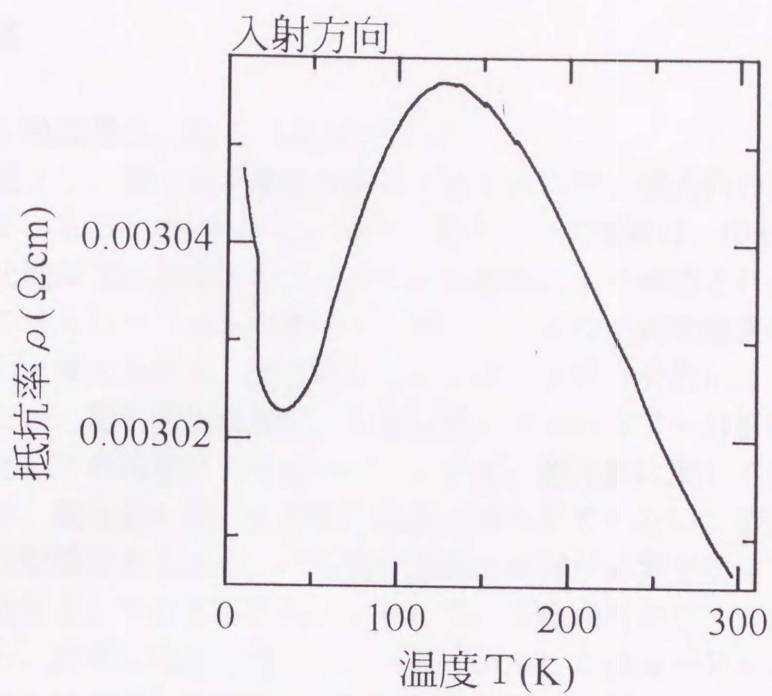


図3-26 抵抗の温度変化
70度入射イオン電流 $0.10(\text{A}/\text{m}^2)/(\text{\AA}/\text{s})$

第4章 考察

4-1 膜の微細構造、酸化、窒化について

SEM観察より、膜は柱状構造が鉄の入射方向に対し横方向の連なった微細構造を持っていることがわかった。また、個々の柱状構造は、中心部に金属鉄、周辺部に酸化鉄が主に存在することがTEM観察により確認された。酸化は、試料作成中のチャンバーからの脱ガス、導入ガス中の不純物酸素等により発生しているものと考えられる。窒化鉄については、XPS分析により窒素の存在が確認されたが、電子顕微鏡観察、X線回折、メスバウアー分析において明確な結晶構造としての確認はできなかった。以上、酸化鉄に関しては明確な結果が得られたが、窒化鉄に関して明確な結果は得られていない。窒素が膜中に存在することは明確であるため、今後更に詳細な検討が必要となってくると考えられる。可能性として考えられることとして、X線回折のピークがブロードであることから、非常に微細な構造として酸化鉄もしくは α -Feとともに分布している、または窒素が鉄格子間、酸化鉄格子間に分散して存在している等が挙げられる。また、電気抵抗測定より、入射方向は半導体(絶縁体)的、垂直方向に金属的な伝導であることがわかった。イオン入射方向とその垂直方向に不均一に半導体(絶縁体)膜が構成されている。酸化膜(窒化膜)は、イオン入射方向に、より厚く構成されていると推察される。電子顕微鏡観察により得られた知見をもとに、以下磁気特性に関して考察を行なう。

4-2 磁気異方性について

図3-11~図3-13のSEM写真に見られるように、IRD法により作製した窒化鉄薄膜の構造は、斜方蒸着により形成される傾いた柱状構造によく似ている。これまでに斜方蒸着による膜構造と磁気異方性の関係は、Hara, Keitoku等によって鉄^{55), 56)}およびコバルト薄膜^{57), 58)}について詳しく調べられている。IRD窒化鉄薄膜の、膜の磁気異方性の詳細を調べるため、同様のモデル化を行い考察を進める。

図4-1は、SEM写真に基づく膜の断面構造の模式図である。K_dは膜の平均密度を考慮した上で、膜の反磁界がもたらす形状異方性であり、図の方向が磁化困難軸になるため符号はマイナスである。またK_{col}は柱状構造の主軸(長さ方向)に基づく一軸異方性であり、その膜面からの立ち上がり角を γ とする。さらに、柱の形が扁平であることから、一軸異方性K_{trv}を柱の幅方向に設定する。 α は磁化容易軸、すなわち外部磁界が零の時の磁化の方向とx軸のなす角を示す。各一軸異方性の主軸と自発磁化のなす角を ν とした時、異方性エネルギーの総和E_{tot}は、

$$E_{tot} = \sum_i K u_i \cdot \sin^2 v_i$$

で与えられる。従って、x-y、y-z、z-x 各平面での異方性エネルギーは、

$$E_{xy} = K_{col} - (K_{col} \cdot \cos^2 \gamma - K_{trv}) \cos^2 \omega$$

$$E_{yz} = K_{col} \cdot \cos^2 \gamma + K_{trv} + (K_{col} \cdot \sin^2 \gamma + K_d - K_{trv}) \cos^2 \phi$$

$$E_{zx} = K_{col} \cdot \sin^2 (\gamma - \delta) + K_d \cdot \cos^2 \delta$$

となる。ここで、 ω 、 ϕ 、 δ は各平面において自発磁化とそれぞれx軸、y軸、x軸のなす角である。各平面でのトルクの値は、異方性エネルギーの角度微分で表わされるから

$$T_{xy} = \frac{\partial E_{xy}}{\partial \omega}, \quad T_{yz} = \frac{\partial E_{yz}}{\partial \phi}, \quad T_{zx} = \frac{\partial E_{zx}}{\partial \delta}$$

となり、これを計算して

$$T_{xy} = (K_{col} \cdot \cos 2\gamma - K_{trv}) \sin 2\phi$$

$$T_{yz} = (K_{trv} - K_d - K_{col} \cdot \sin^2 \gamma) \sin 2\phi$$

$$T_{zx} = (K_{col}^2 + K_d^2 - 2K_{col} \cdot K_d \cdot \cos 2\gamma)^{1/2} \sin 2(\delta - \alpha)$$

$$\tan 2\alpha = \frac{K_{col} \cdot \sin 2\gamma}{K_{col} \cdot \cos 2\gamma - K_d}$$

を得る。上式に、各平面でのトルクの値から求まる T_{xy} 、 T_{yz} 、 T_{zx} 、 α 更には、SEMによる膜の断面写真から得られる γ を代入することにより K_{col} および K_{trv} を求めることが出来る。

本研究において、得られた結果より K_{col} および K_{trv} を求めた結果を表4-1に示す。

表4-1 トルク値より求めた K_{col} 、 K_{trv}

試料	入射角 7.5° $I_{ion} = 0.25$ (A/m ²)/(Å/s)	入射角 7.5° $I_{ion} = 0.14$ (A/m ²)/(Å/s)	入射角 7.0° $I_{ion} = 0.10$ (A/m ²)/(Å/s)
K_{col} (erg/cm ³)	8.0×10^5	7.3×10^5	1.2×10^6
K_{trv} (erg/cm ³)	3.7×10^5	3.8×10^5	4.5×10^5

ここで、膜を形成している短冊状の微細構造を、以下の仮定のもとに計算を行ないK col、K trv を計算で求めた。

1. K col、K trv 方向に容易軸を持つ細長い回転楕円体であると仮定
細長い回転楕円体の異方性定数は、

$$Ku = \frac{(Nb - Na)Ms^2}{2}$$

Na, Nb : それぞれ長軸、短軸方向の反磁界係数 ($Nb > Na$)

で表わされる。⁵⁹⁾

2. K col、K trv 方向に球が並んでいると仮定 (一斉回転モデル)
一斉回転モデルにおける異方性定数は

$$Ku = \frac{\pi}{2} Pn Ms^2 \quad \left(Pn = \sum_{k=1}^n \frac{n-k}{nk^3} \right)$$

で表わされる。⁵⁹⁾

ここで、 n は構造観察より求めた長軸と短軸の比を代入した。

3. K col、K trv 方向に球が並んでいると仮定 (ファニングモデル)
ファニングモデルにおける異方性定数は

$$Ku = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{3Pn - 2Ln}{3} Ms^2 \quad \left(Pn = \sum_{k=1}^n \frac{n-k}{nk^3}, Ln = \sum_{k=1}^{(n-1)/2 < k \leq (n+1)/2} \frac{n - (2k-1)}{n(2k-1)^3} \right)$$

で表わされる。⁵⁹⁾

ここで、 n は構造観察より求めた長軸と短軸の比を代入した。

以上の計算において、 Ms は、鉄の飽和磁化 (1714 emu/cm^2) を代入した。結果を表4-2に示し、実験データと比較を行なった。

計算により求めた Ku の値は、実験値より大きな値を示した。この原因は、異方性の計算時に、長軸方向の構造を“ L =柱状構造の長さ”、“ D =鉄層の厚さ”と仮定し、横方向のつながりを考慮しなかったためであると考えられる。

また、柱状構造が完全に一方向に向いていないことも原因として考えられる。

表4-2 K_u の計算値

試料	入射角 75° $I_{ion} = 0.25$ (A/m ²)/(Å/s)		入射角 75° $I_{ion} = 0.14$ (A/m ²)/(Å/s)		入射角 70° $I_{ion} = 0.10$ (A/m ²)/(Å/s)	
	K col	K trv	K col	K trv	K col	K trv
長軸(Å)	4800	1000	4600	1000	3900	1000
短軸(Å)	200	200	200	200	200	200
L/D	24	5	23	5	19.5	5
Nb-Na	6	4	6	4	6	4
回転楕円体 K_u (erg/cm ³)	8.8 $\times 10^6$	5.9 $\times 10^6$	8.8 $\times 10^6$	5.9 $\times 10^6$	8.8 $\times 10^6$	5.9 $\times 10^6$
一斉回転モデル K_u (erg/cm ³)	5.2 $\times 10^6$	4.1 $\times 10^6$	5.2 $\times 10^6$	4.1 $\times 10^6$	5.2 $\times 10^6$	4.1 $\times 10^6$
ファンクモデル K_u (erg/cm ³)	2.2 $\times 10^6$	1.6 $\times 10^6$	2.1 $\times 10^6$	1.6 $\times 10^6$	2.1 $\times 10^6$	1.6 $\times 10^6$
実験値 K_u (erg/cm ³)	8.0 $\times 10^5$	3.7 $\times 10^5$	7.3 $\times 10^5$	3.8 $\times 10^5$	1.2 $\times 10^6$	4.5 $\times 10^5$

4-2 保磁力について

今回作製した試料の面内入射方向の磁気測定による保磁力を表3-1に示す。保磁力 H_c は、以下の式により求められる。

$$H_c = \frac{2K}{M_s}$$

上式に、前節で求めた M_s を代入することにより、 M_s が計算できる。計算結果を表4-3に示す。この H_c の値を用いて、今回作製した試料の保磁力について検討を行なった。SEMにより観察された柱状構造が、連鎖微粒子磁石とみなして H_c を計算により求めた。この連鎖微粒子磁石が充填率 p で空間に分散している場合、

$$H_c(p) = (1 - p)H_c(0)$$

で表わされる。ここで、 $H_c(0)$ は、粒子1個の保磁力であり $H_c(p)$ は充填率 p の場合の保磁力である。 $H_c(0)$ は、基板上に角度 γ で存在する。この角度依存性を図4-2⁵⁹⁾で見積もる。ここでは、 $n = \infty$ のファニングモデルにより $H_c(0)$ を見積もった。計算結果を表4-3に示す。

表4-3 保磁力の計算

ファニング モデル	入射角 75° $I_{ion} = 0.25$ (A/m ²)/(Å/s)	入射角 75° $I_{ion} = 0.14$ (A/m ²)/(Å/s)	入射角 70° $I_{ion} = 0.10$ (A/m ²)/(Å/s)
柱状構造体の 保磁力(0e)	2510	2500	2470
傾斜柱状構造体の 面内方向保磁力 (0e)	1177	1175	1260
膜の 保磁力(0e)	950	776	844
実験値(0e)	265	835	597

次に、実験から求められた異方性定数を用いて保磁力の計算を行なった。結果を表4-4に示す。

表4-4 K_u (実験値) より求めた保磁力

ファニング モデル	入射角 75° $I_{ion} = 0.25$ (A/m ²)/(Å/s)	入射角 75° $I_{ion} = 0.14$ (A/m ²)/(Å/s)	入射角 70° $I_{ion} = 0.10$ (A/m ²)/(Å/s)
膜の 保磁力(0e)	448	408	672
実験値(0e)	265	835	597

計算で求めた保磁力について、実験値(表3-1)と比較すると、計算値の方がかなり大きな値を示している。この原因は、短冊状構造が完全な回転楕円体

でない、柱状構造が短磁区粒子による構成ではない、構造にばらつきが多い（構造物間の保磁力のばらつきが多い）ため、単一形状のモデルより小さな値を示す、磁化過程が単磁区構造によるものでなく磁壁の移動によるものである等が考えられる。

異方性定数に、トルク測定より求めた値を代入し計算した保磁力 H_c は、ほぼ実験値と同様の値を示している。誤差の原因は、柱状構造の角度分布によるものだと考えられる。

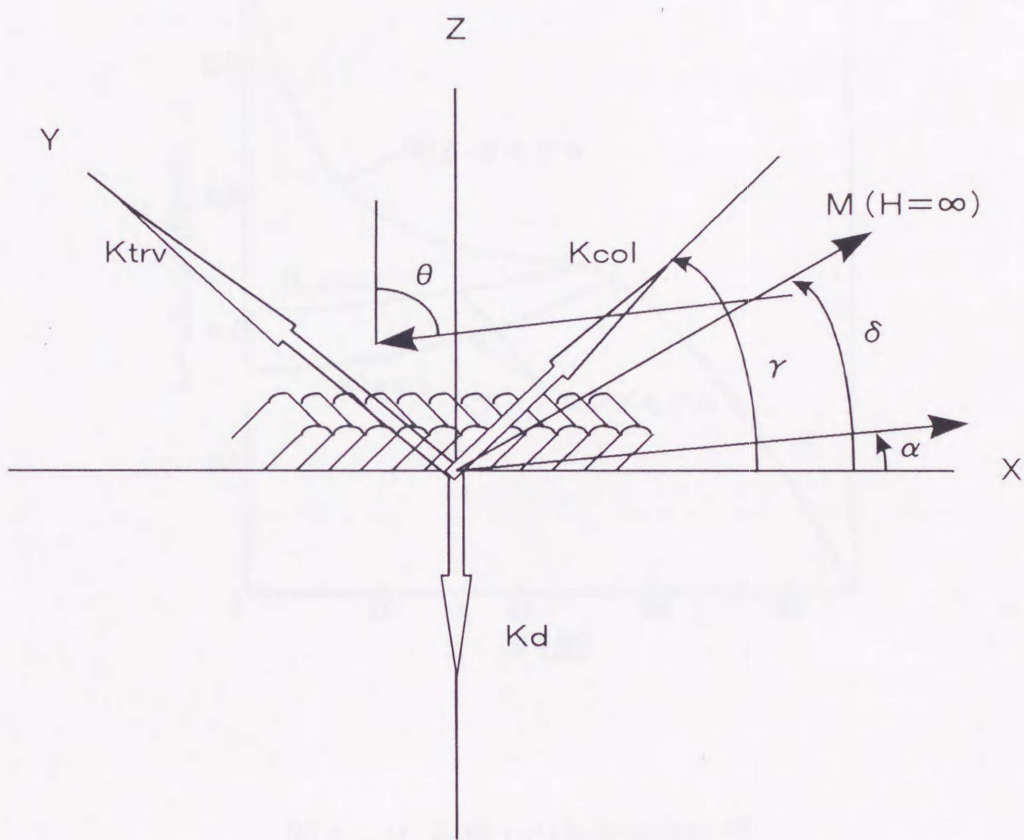


図4-1 膜構造の模式図

- K_{col} : 柱状構造の主軸に基づく一軸異方性
- K_{trv} : 柱状構造の幅方向の広がりに基づく一軸異方性
- K_d : 膜の反磁界による形状異方性
- α : 磁化容易軸の膜面からの立ち上がり角
- γ : 柱状構造の膜面からの立ち上がり角

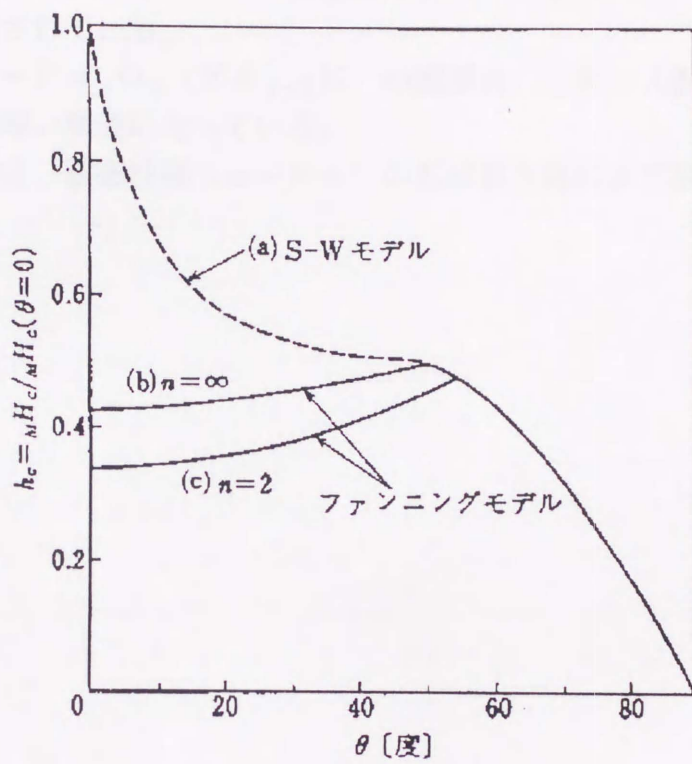


図 4 - 2 保磁力の角度依存性⁵⁹⁾

結論

IR D法による窒化鉄膜

微細柱状構造より形成された扁平柱状構造からなる。

柱状構造は中心部が $\alpha\text{-Fe}$ 、周辺部が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Fe}_{2\sim3}\text{N}$) の二相により構成されている。

周辺部の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Fe}_{2\sim3}\text{N}$) の膜厚は、イオン入射方向がその垂直方向よりも厚い構造になっている。

磁気異方性は、強磁性部 ($\alpha\text{-Fe}$) の形状異方性により説明できた。

参考文献

- 1) V.Poulsen: U.S.Pat.661619 (1899)
- 2) F.Pfleumer: Ger.Pat.500900 (1928)
- 3) M.Camras: 特許公告, 昭 26-7776
- 4) T.J.Swoboda, P.Arther and N.L.Cox: J.Appl.Phys.32 (1961) 374S
- 5) S.Umeki, S.Saito and Y.Imaoka: IEEE Trans.MAG-10 (1974)
- 6) I.W.Wolf: J.Appl.Phys.33 (1962) 1152
- 7) G.Bate and D.E.Speliotis: J.Appl.Phys.34 (1963) 1073
- 8) J.H.Kefalas: Plating 54 (1967) 543
- 9) D.E.Speliotis, G.Bate, J.K.Alstad and J.R.Morrison: J.Appl.Phys.36 (1965) 972
- 10) W.J.Schuele: J.Appl.Phys.36 (1964) 2558
- 11) A.V.Davies et al: IEEE Trans.Mag.MAG-1 (1965) 344
- 12) T.R.Johansen and D.E.Speliotis: IEEE Trans.Mag.MAG-7 (1971) 416
- 13) M.Takao and A.Tasaki: IEEE Trans.Mag.MAG-12 (1976) 782
- 14) D.O.Smith, M.S.Cohen and G.P.Weiss: J.Appl.Phys.31 (1960) 1755
- 15) F.G.Bickert and K.A.Snyder: IBM Tech.Dis.Bull.8 (1965) 702
- 16) 飯島, 篠原: National Technical Report,25 (1979) 1064
- 17) H.A.Wriedt, N.A.Gokcen, and R.H.Nafziger: Binary Alloy Phase Diagram, p.1081
- 18) B.C.Frazer: Phys.Rev.112 (1958) 751
- 19) S.Nagakura: J.Phys.Soc.Jpn.25 (1968) 488
- 20) G.Shirane, W.J.Takei and S.L.Ruby: Phys.Rev.126 (1962) 49
- 21) A.J.Nozik, J.C.Wood, Jr and G.Haacke: Solid State Commun.7 (1969) 1677
- 22) M.Mekata, H.Yoshimura and H.Takaki: J.Phys.Soc.Jpn.33 (1972) 62
- 23) G.M.Chen, N.K.Jaggi, J.B.Butt, E.B.Yet and L.H.Schwartz: J.Phys.Chem .87 (1983) 5326
- 24) K.H.Eickel and W.Pitsch: Phys.Status Solidi 39 (1970) 121
- 25) J.Bainbridge, D.A.Channing, W.H.Whitler and R.E.Pendelburg: J.Phys.Chem.Solid 34 (1973) 1579
- 26) T.K.Kim and M.Takahashi: Appl.Phys.Lett.20 (1972) 492
- 27) 小室, 小園, 華園, 杉田: 日本応用磁気学会誌, 13 (1989) 301
- 28) I.A.Fry: J.Iron Steel Inst.125 (1923) 191
- 29) 例えば 深澤: 実務表面技術, 380 (1976)

- 30) A.Tasaki, K.Tagawa, E.Kita, S.Harada and T.Kusunose: IEEE Trans.Magn .MAG-17 (1981) 3026
- 31) K.Tagawa, E.Kita and A.Tasaki: Jpn.J.Appl.Phys.21 (1982) 68
- 32) K.Yamauchi, S.Yatsuya and K.Mihama: J.Cryst.Growth 46 (1979) 615
- 33) N.Saegusa, T.Tsukagoshi, E.Kita and A.Tasaki: IEEE Trans.Magn.MAG-19 (1983) 1629
- 34) S.Suzuki, H.Sakumoto, Y.Omote and J.Minegishi: IEEE Trans.Magn. MAG-20 (1984) 48
- 35) A.Kano, N.S.Kazama and H.Fujimori: J.Appl.Phys.53 (1982) 8332
- 36) C.Lo, S.V.Krishnaswamy, K.R.P.M.Rao, R.Messier and L.N.Mulay: Mater. Res.Bull.15 (1980) 1267
- 37) C.Chang, J.M.Sivertsen and J.H.Judy: IEEE Trans.Magn.MAG-23 (1987) 3636
- 38) N.Tereda, Y.Hoshi, N.Naoe and S.Yamanaka: IEEE Trans.Magn.MAG-20 (1984) 1451
- 39) 田中, 藤田, 高橋, 脇山, 太田, 木下: 日本応用磁気学会誌, 14 (1990) 265
- 40) 中島, 岡本: 日本応用磁気学会誌, 14 (1990) 271
- 41) 田中, 齊藤, 藤田, 松田: 第33回応用物理学会講演会予稿集, 383 (1986)
- 42) 阿部, 原田, 小柳, 松原: 日本応用磁気学会誌, 11 (1987) 295
- 43) R.M.Bozorth: Ferromagnetism (D.Van Nostrand Co.Inc.,N.Y. 1951)
- 44) R.Nakatani et al.: Jpn.J.Appl.Phys.27 (1988) 937
- 45) 照沼, 宮崎, 川島, 寺園: 日本応用磁気学会誌, 14 (1990) 257
- 46) 荘司, 高橋, 島津, 脇山: 第14回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1990) 280
- 47) 高橋, 岸本, 久米, 松浦, 喜多, 田崎: 日本応用磁気学会誌, 14 (1990) 279
- 48) 松岡, 星野, 小野: 第13回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1989) 398
- 49) 日本電子工業株式会社資料
- 50) 浦尾: 金属表面技術, 29 (1978) 477
- 51) R.S.Ohl: "Properties of ionic bombarded silicon", Bell System Tech.J. 31 (1952) 104
- 52) W.Shockley: "Forming semiconductive devices by ionic bombardment", 米国特許(1954)
- 53) S.Aisenberg and R.Cabot: J.Appl.Phys.42 (1971) 2953
- 54) H.R.Kaufman: NASA Tech.Note D-585 (1961)
- 55) K.Hara, T.Hashimoto and E.Tatsumoto: J.Phys.Soc.Jpn.28 (1970) 254
- 56) K.Okamoto, T.Hashimoto, K.Hara and E.Tatsumoto: J.Phys.Soc.Jpn.31

(1971) 1374

57) S.Keitoku, T.Hashimoto and E.Tatsumoto: J.Phys.Soc.Jpn.32 (1972)
1666

58) S.Keitoku: J.Sci.Hiroshima Univ.,Ser.A37 (1973) 167

59) 岩間 義郎:硬質磁性材料(磁気工学講座3)、丸善(1976)

第2部 ガスデポジション法により作製した超微粒子膜の磁性と電気伝導

要旨

ナノクリスタル構造が容易に実現可能な方法として注目されるガスデポジション法により、強磁性超微粒子膜 (Fe, Co, Ni) を中心に作製し、その磁気特性と電気伝導特性について検討を行なった。

電気抵抗の温度変化に、低温において極小が出現することがわかった。これは、超微粒子表面の酸化膜の存在が原因であると推察される。

第1章 序論

1-1. 超微粒子について

超微粒子は物質の極限状態の1例で、バルクあるいは分子・原子の概念が一般的には適用できない領域である。超粒子に特有な現象としては、その高い表面原子の割合（表1-1）、原子数の現象による体積効果等が挙げられる。表面効果として、触媒作用¹⁾・融点効果²⁾ ガスセンサーへの応用等が挙げられる。また、体積効果は、久保効果³⁾ が代表的である。また、強磁性金属超微粒子においては、その単磁区構造⁴⁾・超常磁性⁵⁾ 等が挙げられる。

表1-1 粒子1個中の原子数と表面原子の割合

粒径 (Å)	原子数	表面原子 (%)
100	30,000	20
50	4,000	40
20	250	80
10	30	99

林⁹⁾ が予測する超微粒子固有の性質と予想される利用をまとめる。¹⁰⁾

- (1) グラム当たりの巨大な表面積 (>数十 m²/g)
 - ・・・ 熱または物質の交換器
- (2) 薄い均一な界面層 (被膜、例えば酸化物の2~5原子層)
 - ・・・ ロケットの年少補助剤 (臨界温度で一瞬にして粒子全部が反応する)
- (3) 原子レベルの階段状表面
 - ・・・ 精密・高速反応触媒
(多くの活性点と容易に起こるかもしれない相転移)
- (4) 気体にも液体にも固体にも均一に分散・混合できる
 - ・・・ 分散強化剤、均一化剤、エアロゾル
- (5) 鎖状超微粒子 (径<30 nm、長狭/径=2~100)
 - ・・・ 磁気記録媒体、分子フィルター、電磁波吸収体、フィルタ
- (6) 粒子内電子エネルギーが離散的 (久保効果)
 - ・・・ 極低温、光電変換
- (7) 粒子の大きさに限られる定在波長
 - ・・・ 電磁波の共鳴器

- (8) 粒径は固体内電子の平均自由行程の程度
 - ・・・ 特異な伝導材料、光電変換
- (9) 生物体のどこにでも容易に運ばれ、侵入、拒否あるいは取り込まれる。
 - ・・・ 物理的療法、薬剤
- (10) ある種のバクテリアの体内で磁性超微粒子が作られる。
 - ・・・ 地球科学、生物機能発現の科学
- (11) ある種の天体の周りにC, Si, Fe, O等を成分とする微粒子の雲
 - ・・・ 星の科学、進化の科学

このように、その小ささ故に多くの分野で利用されている超微粒子の歴史は古く、Uyeda 等により蒸着初期の島状構造が発見されたところから始まる。⁶⁾ 彼らは、その後、赤外線センサー用の亜鉛媒 (zinc black) の研究を行った。この結果は、戦時中のため、残念ながら公表されていない。その十数年後 (1962) に、有名な久保理論³⁾ が発表された。微粒子の粒径が小さくなり超微粒子になると、粒子1個の中に存在する電子の総数が問題となってくるため、電子のバンド内におけるエネルギー準位が連続とみなされなくなり、離散準位を取るというものである。この理論の証明のため、ガス中蒸発法により作成した試料を用いて、数多くの研究がなされた。⁸⁾ また、電子顕微鏡の進歩とともに、超微粒子の結晶状態に関する研究が進められた。⁷⁾ さらに、磁気記録への応用へ向け、強磁性超微粒子の研究が活発に行われた。

超微粒子を作成する方法は、表1-2に示すように、化学的な反応を利用する方法と、物理的に作成する方法に大きく分類できる。化学的な方法による超微粒子の作成は、大量生産が可能であるが、反面、超微粒子の純度の低下、表面の酸化、粒径の不均一等の不都合がある。物理的手法による超微粒子の作成は、大量生産こそ、化学的手法にはかなわない面があるが、不純物の非常に少ない純粋な超微粒子の作成が可能、粒径のばらつきが小さい等の利点がある。特に、ガス中蒸発法については、次に論述するが、装置が簡便で、粒径コントロールが容易・様々な材料の微粒子化が可能・酸化のコントロールもある程度可能である等の理由から、実験室レベルでよく使用される。

1-2. ガス中蒸発法について

表1-2に示すように、超微粒子の製法は数多くある。表中に述べているように、ガス中蒸発法は不活性雰囲気もしくは反応性ガス雰囲気下において原料を加熱・溶解・蒸発させ、雰囲気ガス中で蒸気を凝集させ、超微粒子を得る方法である。

ガス中蒸発法は、真空蒸着法と基本的には同じである。真空蒸着の場合、

10^{-5} Torr 以下の真空度で、蒸発源を加熱・蒸発させる。蒸発した原子は、真空チャンバー内に残留している気体分子とほとんど衝突することなく基板に到達し、エネルギーを失い、固体（薄膜）を構成する。これに対し、ガス中蒸発法は、真空チャンバー（もしくは加圧チャンバー）内に導入された気体（真空度 100 Torr 以上）中で、真空蒸着同様に、蒸発源を加熱・蒸発させる。この時、蒸発原子は、材料の蒸気圧に従い蒸発を始める。蒸発した原子は、雰囲気ガス分子と衝突を繰り返す。この衝突の過程で、次第にエネルギーを失っていく。さらに、雰囲気ガス分子とだけでなく、他の蒸発原子との衝突も発生する。この過程で、凝集を繰り返し、超微粒子となる。このようにして生成した超微粒子は、雰囲気ガスの対流とともに煙のようになって上昇し、雰囲気ガス中に浮遊もしくはチャンバー壁面に付着する。意図的に超微粒子の回収を行う場合、超微粒子が低温部に付着しやすい性質を利用し、冷却機構（水、液体窒素等による冷却）のついた回収板を蒸発源の上方に設置することにより、効率よく超微粒子の回収が可能となる。

図 1-1 に抵抗加熱法のガス中蒸発法の装置図を示す。

ガス中蒸発法での粒径は、雰囲気ガスの圧力・雰囲気ガスの種類・蒸発速度（蒸発温度）により制御される。一般的に、蒸発温度が高いほど・圧力が高いほど・雰囲気ガスの分子量（衝突断面積）が大きいほど粒径は大きくなる。

ガス中蒸発法の実験手順を以下に示す。

1. 蒸発源をセットし、真空引きをする。
2. 高真空になったら蒸発源を赤熱するまで加熱し、脱ガスを行う。
3. 雰囲気ガスを導入し、所定の圧力にセットする。
4. 蒸発源を加熱・蒸発させ、超微粒子を生成する。
5. 超微粒子を冷却させるとともに、真空引きをする。
6. 大気を 1Torr 程度導入し、超微粒子表面の徐酸化を行う。
7. チャンバーをあけ、超微粒子を回収する。

ここで言う“徐酸化”とは、超微粒子が大気にさらされた時に急激に酸化されるのを防ぐため、超微粒子表面をあらかじめ酸化膜の保護層により被覆するための方法である。本方法により、超微粒子は大気中に取り出した後も、安定な状態で存在できる。

表 1-2 超微粒子の製法

	製法	原理・特徴
物理的 方法	ガス中蒸発法 ¹¹⁾	不活性ガス中で金属を蒸発させ、ガスとの衝突により冷却・凝縮させ超微粒子を生成する方法。蒸発方法として誘導加熱、抵抗加熱、また高融点物質には、レーザー加熱、アーク加熱、電子ビーム加熱等がある。またハイブリッドプラズマ法は、高周波加熱を組み合わせ、高温プラズマを発生させ、原料粉を導入、気化させる方法で、化合物超微粒子生成に適している。
	スパッタリング法 ¹²⁾	蒸発源の代わりにスパッタ現象を利用する。高融点物質及び化合物等の粒子生成に適している。ガス圧が低ければ、膜が形成される。
	金属蒸気合成法 ¹³⁾	真空下 (10^{-3} Torr 以下) で金属を加熱し、蒸発した金属原子を有機溶剤とともに有機溶剤の凝固点以下に冷却した基板上に同時蒸着させ、超微粒子を得る。
	流動油上真空蒸発法 ¹⁴⁾	オイル上に金属を真空蒸着させる。50 Å以下という極めて粒径の小さな、粒径分布の鋭い超微粒子を作製できる。
化学的 方法 (液相)	コロイド法 ¹⁵⁾	高分子界面活性剤を共存させ、アルコール中で貴金属塩を還流条件下で還元すると、高分子に被覆された金属超微粒子がコロイド状で生成する。粒径が良くそろっていることが特徴である。
	アルコキシド法 ¹⁶⁾	金属アルコキシドの加水分解により酸化物超微粒子を得る。周期律表のほとんど全ての元素について対応可能であり複合粒子の作製に適し、BaTiO ₃ (50nm程度)、SiO ₂ , ZrO ₂ 等が得られる。
化学的 方法 (気相)	有機金属化合物熱分解法 ¹⁷⁾	金属カルボニル化合物(Fe ₂ (CO) ₈ , Co(CO) ₈)等の熱分解反応により超微粒子を得る。
	金属塩化物水素中還元法 ¹⁸⁾	金属塩化物を H ₂ 気流中で還元する。
	酸化物含水酸化物水素中還元法 ¹⁹⁾	α-FeOOH を水素気流中で数百度に加熱して還元する。

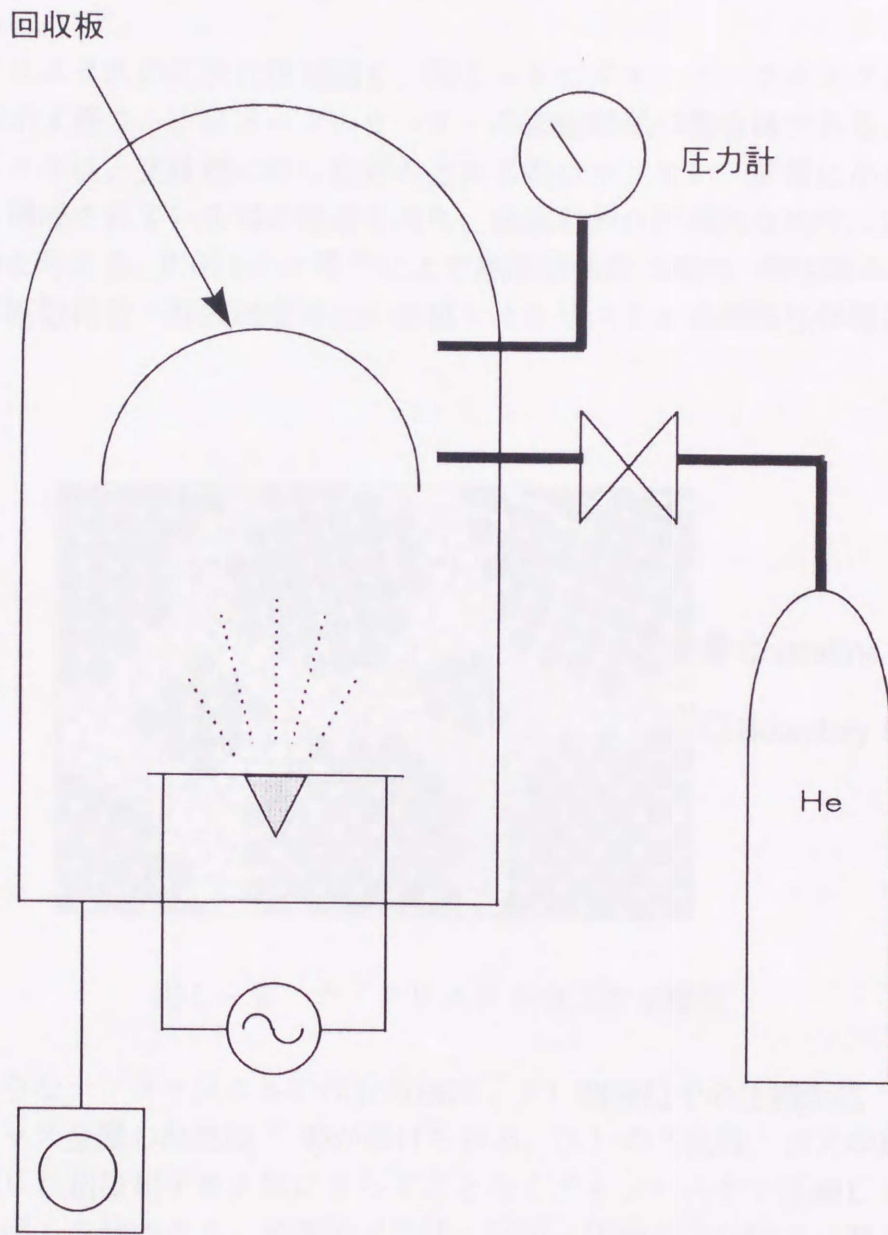


図1-1 ガス中蒸発法装置概略

1-3. ナノクリスタルについて

一般的なバルク材料は、数百 μm 以上の大きさの結晶体の集合体である。これと相對するのが、アモルファスである。バルク材料・アモルファス材料の物性に関する研究は、古くから数多くの研究が行われてきている。近年、バルクでもなくアモルファスでもない物質として注目を集めているのがナノクリスタルである。

ナノクリスタルの二次元模型図を、図1-2に示す。ナノクリスタルとは、その名が示す通り、ナノメートルオーダーの微細結晶の集合体である。このナノクリスタルは、全体積に対し粒界の占める割合が大きい・非常に小さい結晶粒により構成されている等の特徴を持ち、結晶粒界が巨視的な物性に非常に大きな影響を与える。H.Glieter等²⁰⁾により熱膨張係数の増加・弾性率の減少・大きな粒界拡散係数・高固溶度等の金属ナノクリスタルの特異性が報告されている。

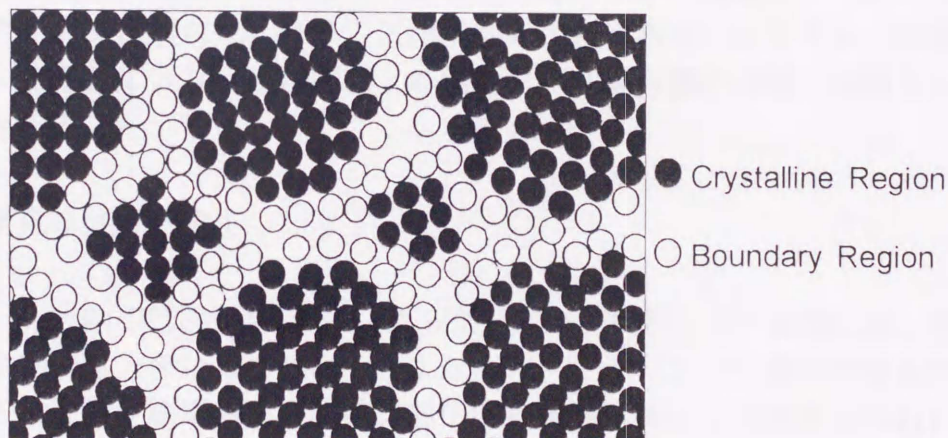


図1-2 ナノクリスタルの二次元模型

このようなナノクリスタルの作成方法は、1) 超微粒子の圧縮形成²⁰⁾、2) アモルファス金属の熱処理²¹⁾等が挙げられる。1)の方法は、ガス中蒸発法により作成した超微粒子を大気にさらすことなくチャンバー中で圧縮しナノクリスタルを得る方法である。超微粒子作成・回収・圧縮の3行程が必要となる。また、高い圧力発生装置が必要となる。2)の方法は、作成行程は比較的簡単であるが、結晶粒径の制御が難しいという欠点がある。容易にナノクリスタルを得る方法として、ガスデポジション法²²⁾が挙げられる。ガスデポジション法については以下に詳しく述べる。

1-4. ガスデポジション法について

ガスデポジション法は、超微粒子を気流とともに基板に吹き付け、膜を形成する方法であり、林等²³⁾により考案された。当初は、1)作成した超微粒子(徐酸化済み)を用い、超微粒子/ガス混合器中でキャリアガスによりエアロゾル状にして、ガスの流れとともに基板に吹き付け堆積膜を作成する。2)ガス中蒸発法で作成した超微粒子を、蒸発チャンバーからガスの流れに乗せて直接基板に吹き付け堆積膜を作成する方法として、考案された。この堆積膜は、超微粒子の粒径を制御することにより、ナノオーダーに近い膜を形成できるため、ナノクリスタルの新しい作成技術として注目を集めている。特に、2)の方法は、以下の特徴を持つため、現在インクジェットプリンティングシステムとして真空冶金(株)より発売されている。

ガスデポジション法は、超微粒子をガス中蒸発法で作成するため、結晶粒径の制御が容易である、不純物の混入がほとんどない、作成した超微粒子を大気にさらすことなく成膜が可能であるため、酸化の心配がない、超微粒子作成から成膜(ナノクリスタル膜作成)まで1工程で作成可能である、システム(蒸発チャンバー)の増設により、2種類以上の超微粒子の混合膜の成膜が容易である等の特徴がある。

1-5. 本研究の目的と構成

1-1. ~1-4. で述べたように、ナノクリスタル材料に対する関心は、学問的にも産業的にも大きいものがある。また、ガスデポジション法の特徴を生かし、賀集らにより配線電極形成技術、超伝導線成膜技術として研究が行われている。

このような背景のもとで、本研究は、ガスデポジション法により作成したナノクリスタル膜の基礎物性の検討を行うことを目的とし、各種の金属超微粒子膜の作成及びその磁氣的・電氣的特性のの検討を行った。

第2章において、ガスデポジション装置の作成・試料の作成・評価方法について述べる。第3章において、実験結果について記述する。まず、Fe, Co, Ni超微粒子膜の構造・磁気特性の作成条件依存性について述べる。次に、Fe, Co, Ni超微粒子膜を中心にいくつか試作した金属超微粒子膜の電気特性について結果を示す。

第4章において、電気抵抗測定の結果を中心に、本研究においてガスデポジション法により作成した超微粒子膜の基礎物性に関し考察を行う。

第2章 実験方法

2-1. ガスデポジション装置

本研究において作成したガスデポジション装置の概略図を図2-1に示す。図2-1に示すように、本装置は、蒸発チャンバー・成膜チャンバーの二つの真空チャンバーにより構成されている。蒸発チャンバーは、ディフュージョンポンプを備え、 10^{-6} torr オーダーまで排気可能である。成膜チャンバーは、ロータリーポンプにより 10^{-3} torr オーダーまで排気可能となっている。

蒸発チャンバー内は、抵抗加熱により蒸発源の加熱・蒸発が可能となっている。蒸発は、アルミナコートタングステンバスケットを用いて行った。この蒸発源で作成された超微粒子は、蒸発源直上2 cmより設けられた搬送管に吸い込まれ、成膜チャンバーに運ばれる。微粒子生成圧力は、Heポンベにつけられた減圧弁及びHeポンベとチャンバーをつなぐガス配管中のプラグバルブにより設定値になるように調節可能となっている。チャンバーへのガス導入口は、チャンバー上部に設けた。

成膜チャンバー内は、搬送管の出口にノズルを設け、超微粒子が勢いよく基板に向けて飛び出すような造りになっている。ここでは、ノズルに、注射針を短くカットしたものをを用いた。ここでは、内径は $300\ \mu\text{m}$ の注射針を使用した。基板は、X-Yステージ上にセットされ、ノズルの下を2方向に移動できる。これにより、任意の長さを持つライン状の膜、ラインを繰り返し描きながら基板を移動させることにより作成する面状の膜が得られる。ステージの移動は、自作のプログラムにより制御し、任意の移動が可能となっている。また、ノズル先端・基板間距離は任意に設定可能である。

図2-2に電気抵抗測定に用いた試料の概略図を示す。ガラス基板上にAgを電極としてマスク蒸着した後、成膜をライン上に行なった。図2-4に、Si基板上に作製した試料の、断面形状、鳥瞰写真を示す。

2-2. 成膜手順

1. 蒸発チャンバー・成膜チャンバーを真空引きする
2. 蒸発源の脱ガスを行う（蒸発源が赤熱するまで加熱する）
3. He導入：所定の圧力値(100~500 torr)になるまでHeを導入する。
4. 蒸発源の加熱：蒸発源が溶解するまで加熱を行う。目視で溶解を確認の後、溶解電圧より5 V高い電圧を印加する。
5. 基板（ステージ）移動開始

6. チャンバー間を結ぶ搬送管のボールバルブを解放する。
7. 成膜チャンバーの圧力が設定値になるよう、減圧弁・プラグバルブにより調節を行う。
8. 所定の成膜が終わったら、ボールバルブ・プラグバルブを閉じ、印加電圧をゼロにする。

2-3. 試料の分析と評価

1. 電子顕微鏡観察

試料の構造・粒径を把握するため、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) 観察を行った。粒径測定を可能にするため、倍率は5~10万倍で写真撮影を行った。

2. X線回折

試料の結晶構造に関する知見、酸化の有無の確認のため、X線回折を行った。X線回折は、2軸型回折装置を用いた。また、ピークの半値幅より、結晶 (微粒子) の平均粒径をシェーの式より求めた。

3. 磁化測定

磁化測定は、試料振動型磁束計 (VSM) を用いて行った。測定の原理を以下に示す。

磁束変化に伴う誘導起電力、すなわちファラデーの電磁誘導の法則

$$-\frac{d\phi}{dt} = V$$

$$\phi = \alpha M$$

ϕ : 磁束 [Wb]

M : 磁気モーメント [Wb · m]

V : 起電力 [V]

α : 定数

を基本とする測定方法であり、試料に近接して検出コイルを置き試料を移動させることによって生じた磁束の時間変化を、コイルに生ずる起電力として測定する。試料の磁気モーメント M は起電力の積分値

$$M = \frac{1}{\alpha} \int_0^t V dt$$

として求めることが出来る。VSMは、この方法による磁化の測定を自動化した装置で、Fonerにより考案された。スピーカーの振動部分につないだ棒を用いて試料に一定周波数の振動を与え、検出コイルに発生する交流の誘導起電力を検出するもので、狭帯域増幅器を用いることにより非常に弱い磁化の測定も出来る。

本研究では、測定系の較正は純度 99.999%のニッケルを用いて行った。

4. プラズマ発光分析(a radio frequency inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy---ICP) 膜中の金属元素の定量分析

試料を溶かした溶液をアルゴンガスプラズマで加熱し、その発光スペクトルの強度を濃度の分かっている標準試料の発光強度と比較することにより、溶液中の元素の濃度を測定する装置である。本研究では、筑波大学分析センターの Plasma Atom Comp 400 (Jarel Ash 社)を使用した。試料を 1 cc の希塩酸に溶かし、これを純水で 25cc に希釈して測定溶液とした。また、標準試料は半井化学より市販されている 1000ppm の標準溶液を純水で希釈したものをを用いた。

5. メスバウアー分光 膜組成(鉄系化合物)の分析

反跳によるエネルギー損失と熱的な振動による線幅の広がりをもたない γ 線の放射と吸収現象はメスバウアー効果として知られている。この現象は、1958年に西ドイツのメスバウアーにより金属イリジウムについて発見され、今日ではそのほかに鉄、錫など約 40 種類の元素において観測されている。鉄の場合は、 ^{57}Fe 原子核の第 1 励起状態と基底状態との間の遷移 (14.4keV)においてメスバウアー効果を観測することが出来る。メスバウアー効果によって放射、吸収される γ 線のエネルギー幅は、不確定性原理によって与えられる線幅に等しく非常に狭いため、電子が原子核のエネルギー準位に与える影響(ハイパーファイン(超微細)相互作用)を観測することが出来る。従って、試料に吸収される γ 線のエネルギーを測定することにより原子の電子状態、この場合には鉄系化合物の種類と状態を調べることが出来る。

^{57}Fe はスピン量子数 $I=1/2$ が基底状態であり、この上に第 1 励起状態として $I=3/2$ の準位がある。励起状態では基底状態と原子核の形が異なるため、周囲の電子との静電的相互作用が異なり、このエネルギー分だけずれがある。同じ ^{57}Fe でも、それが含まれている試料物質によってそれぞれ異なる大きさの δ をもつ。この δ をアイソマーシフトと呼ぶ。アイソマーシフトは、原子核位置における s 電子密度が低くなると正の方向に増加する

ため、化合物中の Fe の価数を求める目安になる（価数が小さいほど δ は大きい）。室温の α -Fe のアイソマーシフトは 0 である。原子核の位置に磁界（内部磁界）があると、スピンのエネルギー状態は $mI=(2I+1)$ 個の準位に分裂する。基底状態は $mI=1/2$ と $-1/2$ の 2 つに、第 1 励起状態は $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ の 4 つに分裂する。遷移の選択規則 $\Delta mI = \pm 1, 0$ があるため、6 つの異なるエネルギーで遷移が起こる。すなわち、 ^{57}Fe に γ 線を照射すると、内部磁界のない即ち常磁性または超常磁性の場合には 1 本の吸収線が現れ、それ以外の内部磁界が存在する場合には 6 本の吸収線が現れる。この 6 本の吸収線の最も低いエネルギーの線と最も高いエネルギーの線のエネルギーの差は原子核に働く内部磁界の大きさに比例している。また、6 つの遷移の遷移確率は原子核に働く磁界と γ 線のなす角を θ としたとき、低エネルギー側から順に

$$3 : x : 1 : 1 : x : 3 \quad x = 4\sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta)$$

の比で与えられる。よって、6 本の吸収線の強度比から試料の磁気モーメントの平均の向きを知ることが出来る。磁気モーメントの向きがランダムの場合にはこの比は

$$3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$$

となる。

メスバウアー分光法では、 γ 線源を試料に向けて前後運動させ、ドップラー効果を利用して線源から放射される γ 線のエネルギーを僅かに変化させ、試料を透過する γ 線の強度を測定してスペクトルを描いている。本研究では、標準試料として厚さ $25 \mu\text{m}$ の Fe の箔を用い、相対速度の較正を行った。

6. 電気抵抗測定

電気抵抗を 4 端子法により測定した。抵抗測定は、ガラスデュア中に測定部を作成し、低温（4.2 K）から測定を行った。また、磁気抵抗効果確認のため、10 kOe の磁場が発生可能な電磁石中で測定を行った。作成した測定装置を図 2-3 に示す。

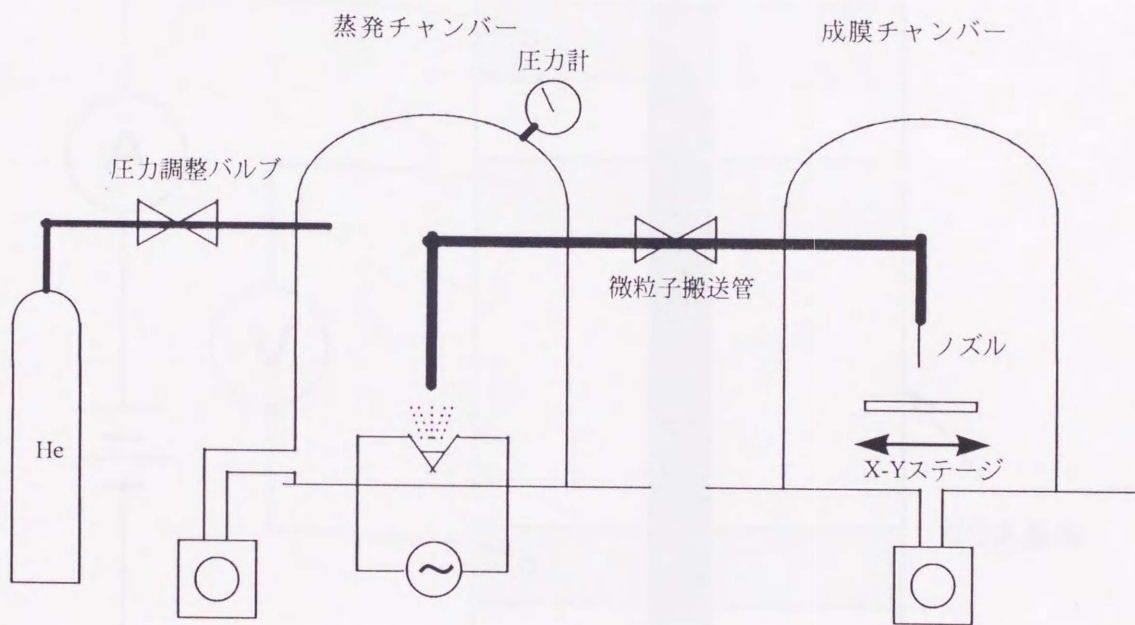


図2-1 ガスデポジション法装置図

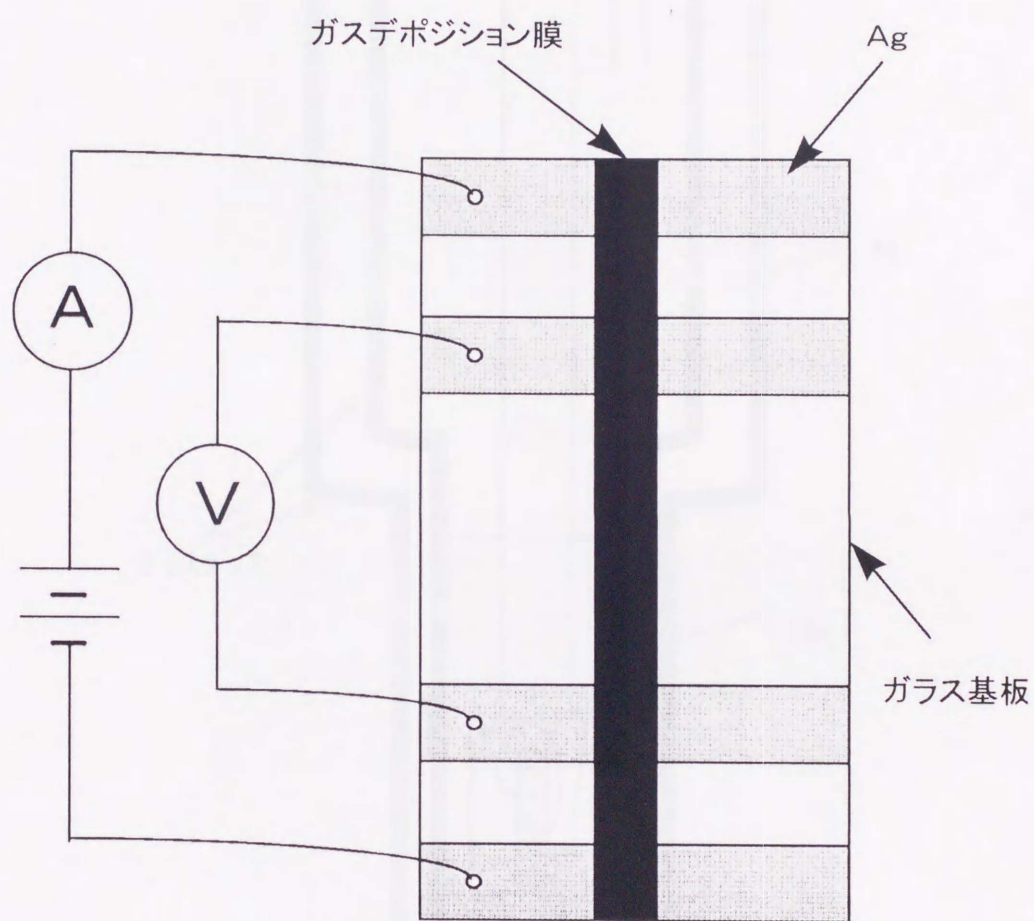


図2-2 電気抵抗測定用試料

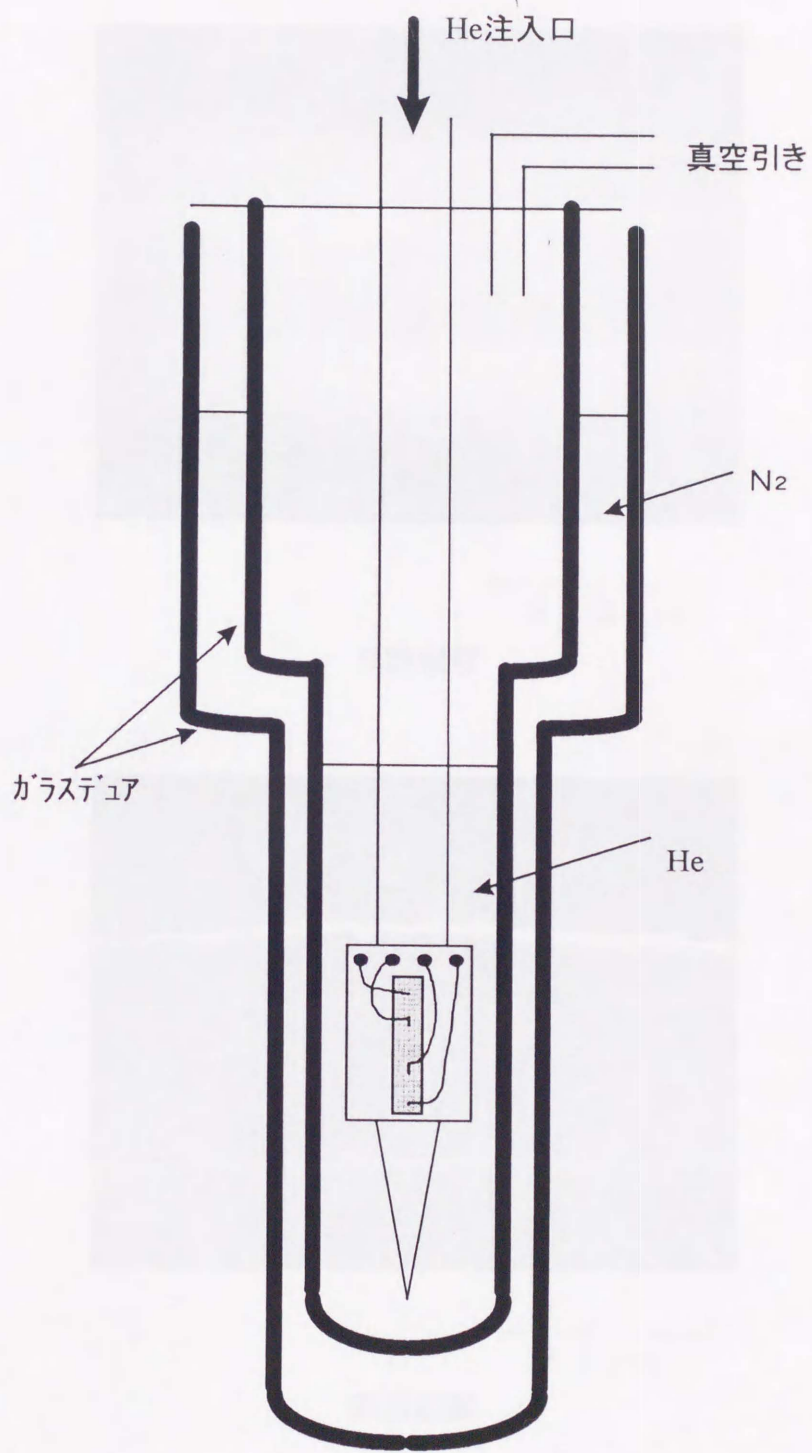
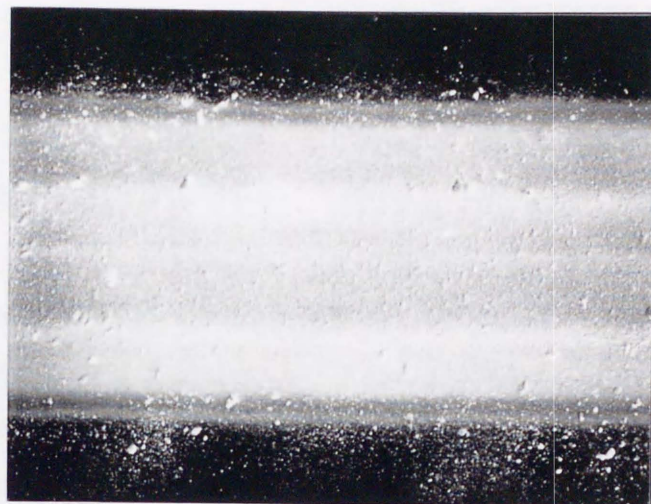
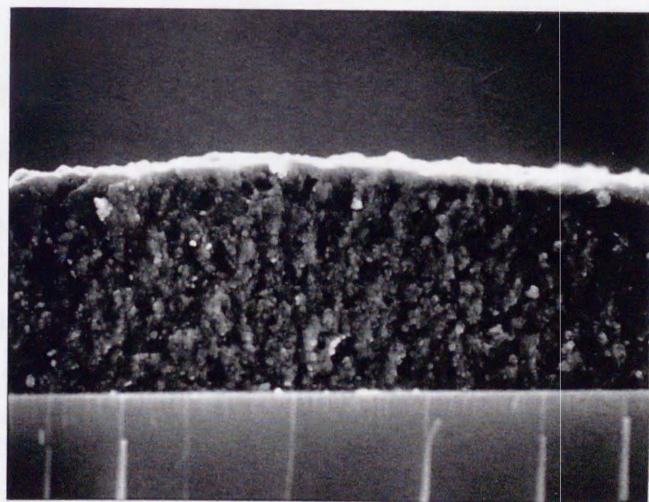


図2-3 電気抵抗測定装置概略



300 μm

鳥瞰觀察



30 μm

断面觀察

図2-4 作製試料概観 (SEM写真)

第3章 実験結果

3-1 ガスデポジション法により作製した超微粒子膜の磁気特性と構造

ガスデポジション法により作成した超微粒子薄膜が、どのような膜になっているか、基礎的な検討を行うため、強磁性超微粒子膜 (Fe, Co, Ni) を作成し、その磁気特性及び構造について検討を行なった。

最初に強磁性超微粒子膜を作成した理由を以下に示す。

- a. ガス中蒸発法による強磁性超微粒子の作成経験があった。
- b. 膜の磁化測定 (飽和磁化) から、酸化の度合いを決定できる。
- c. 膜の磁化測定 (保磁力) より、微粒子同士のつながり具合を推察できる

3-2. 実験

3-2-1 基板への付着性

強磁性超微粒子膜 (Fe, Co, Ni) の成膜を行なった。基板への付着性を調べるため、基板はスライドガラス、Si基板、カプトンフィルム、すりガラスの4種類を用いた。

成膜は、蒸発チャンバーの圧力500 torrで行なった。この時の成膜成膜チャンバーの圧力は17 torrであった。

雰囲気ガスには、Heを用いた。

また、基板温度は、R. T.、100°C、200°Cの3点で試料作成を行なった。

まず、基板への付着性についての結果を表3-1に示す。

表3-1 ガスデポジション膜の基板への付着性

	Fe	Co	Ni
スライドガラス	○	○	○
カプトン	◎	◎	◎
Si	△	△	△
すりガラス	◎	◎	◎

◎ : 非常に良い ○ : 良い △ : やや悪い

ガスデポジション法による微粒子膜は、表面が軟らかい基板、表面が粗い基板に対し、密着性が優れていることがわかった。

3-2-2 構造の基板温度依存性

Fe膜についてのSEM観察の結果を図3-1に示す。写真からわかるように、基板温度の上昇とともに粒径が増加していることが観察された。平均粒径は、基板温度室温で約300Å、基板温度200°Cで約1000Åになっていることがわかった。基板上で、温度により粒成長が発生したと考えられる。

X線回折の結果、シェラーの式 ($B=0.9 \lambda / t \cos \theta$) を用いて計算した結果、平均粒径は、約150Åであることがわかった。また、この平均粒径は基板温度には依存せず、ほぼ一定の値を示した。また、酸化物のピークも観察された。

磁化測定の結果を図3-2～図3-4に示す。基板温度の上昇に伴う飽和磁化増加も観察された。これは、粒径の増加に伴う表面積の減少により、酸化度が低下したためと考えられる。基板温度による保磁力の変化が観測された。保磁力の変化を、表3-2に示す。表中に示すように、Fe、Co膜の保磁力は、温度上昇とともに減少している。これは、基板温度上昇とともに構成微粒子の粒径が増加しているためであると考えられる。Ni膜の保磁力については、絶対値が小さいため、正確な変化は観察できなかった。

表3-2 基板温度による保磁力の変化

基板温度	Fe	Co	Ni
R. T.	270	220	~10
100°C	230	120	~10
200°C	180	70	~10

単位：Oe

次に、室温で作製したFe膜の室温・4.2KにおけるMössbauerのデータ

を図3-5に示す。 α -Fe以外の鉄の存在が確認された。これは、内部磁場によるフィッティングより、酸化物らしいことがわかった（表3-3にフィッティングにより得られた内部磁場、アイソマーシフトを示す。）化学量論的に化合した酸化物ではなく、不完全な酸化物であると考えられるが、アイソマーシフトからFe³⁺であることが推測される。

表3-3 メスバウアー測定結果

測定温度	フィッティング	面積比(%)	アイソマーシフト (mm/sec)	内部磁場 (kOe)
室温	強磁性成分	62		330
	常磁性成分	38	0.31	
4.2K	α -Fe	53		340
	酸化鉄	47	0.47	490

3-2-3 構造の圧力依存性

粒径の成膜チャンバー内の圧力依存性について検討を行なった。

成膜チャンバーを、100、300、500 Torrに変化させ、粒径の変化について検討を行なった。それぞれの圧力で作製しFe超微粒子膜のSEM写真を図3-6に示す。図からわかるように、圧力が高くなるにつれ粒径も大きくなっていることがわかる。粒径と圧力についての結果を表3-4にまとめて示す。

表3-4 作製圧力と平均粒径

作製圧力 (Torr)	Fe	Co	Ni
100	200	200	200
300	250	250	250
500	300	300	300

単位：Å

Fe膜について行なった、磁化測定の結果を、図3-7に示す。磁化測定の結果、粒径の増加とともに、飽和磁化も増加している。また、飽和磁化は

金属 Fe に比べ半分程度という結果が得られたが、作製圧力上昇（粒径上昇）と共に増加している。これは、粒径の増加とともに表面積が減少し酸化が抑制されたためと考えられる。

X線回折の結果を図 3-8 に示す。半値幅よりシェラーの式 ($B = 0.9 \lambda / t \cos \theta$) を用いて計算した結果、作製圧力の増加とともに結晶粒径も増加していることがわかった。

3-2-4 ガスデポジション法により作成した超微粒子薄膜の電気伝導特性

ガスデポジション法により作成した Fe, Co, Ni, Ag, Sn, Cr, Cu 超微粒子薄膜について、電気伝導特性について評価を行なった。基板は、膜の密着性を考慮し、スライドガラスをサンドペーパー(500番)にて研磨し、表面を荒らした基板の上に、銀電極をマスク蒸着したものをを用いた。(図 2-2)

Fe, Co, Ni について、抵抗の温度変化を測定した結果を図 3-9 ~ 図 3-11 に示す。それぞれ、20K~80K の範囲で極小を示すことがわかった。

Cr 膜に関しては、測定温度範囲内では温度上昇とともに抵抗が減少する半導体的な挙動が見られた。(図 3-12)

Ag, Cu 膜においては、温度上昇とともに抵抗が増加する金属的な挙動が観察された。(図 3-13、図 3-14)

Sn 膜においては、測定精度は低いが、温度上昇とともに抵抗値が低下する半導体的な挙動が得られた。(図 3-15)

Pd 膜においては、低温で極小を示していると思われる結果が得られた。(図 3-16)

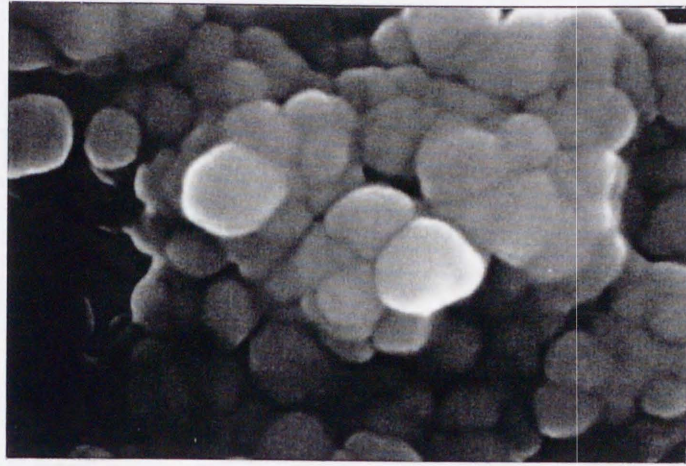
極小発現に関して、磁気的な要因があるのではないかと考え、Fe 膜について、10kOe の磁場中で抵抗の温度変化を測定した。結果を図 3-17 に示す。

図からわかるように、磁場印加中・無磁場での測定結果に大きな違いは見られなかった。

前節において、メスバウアー測定(図3-5)、X線回折(図3-8)、磁化測定(図3-7)により、酸化層が存在することは明らかである。この酸化層により、半導体的挙動と金属的挙動が混ざり合った抵抗変化を示していると考えられる。

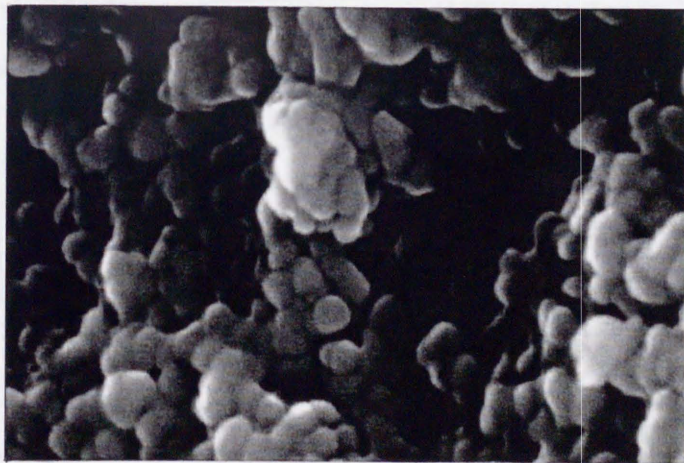
Ag, Cu膜については、酸化が進んでいない・酸化膜が非常に薄い・成膜時の衝撃で酸化膜が壊れた等が考えられ、極小が発現しなかったものと思われる。

Cr膜については、微粒子表面に強固な酸化膜が形成されたため、半導体的な挙動を示したものと考えられる。



3000 Å

200°C



3000 Å

室温

図3-1 基板温度変化による粒径の変化 (SEM観察)
作製圧力100 torr、Fe膜

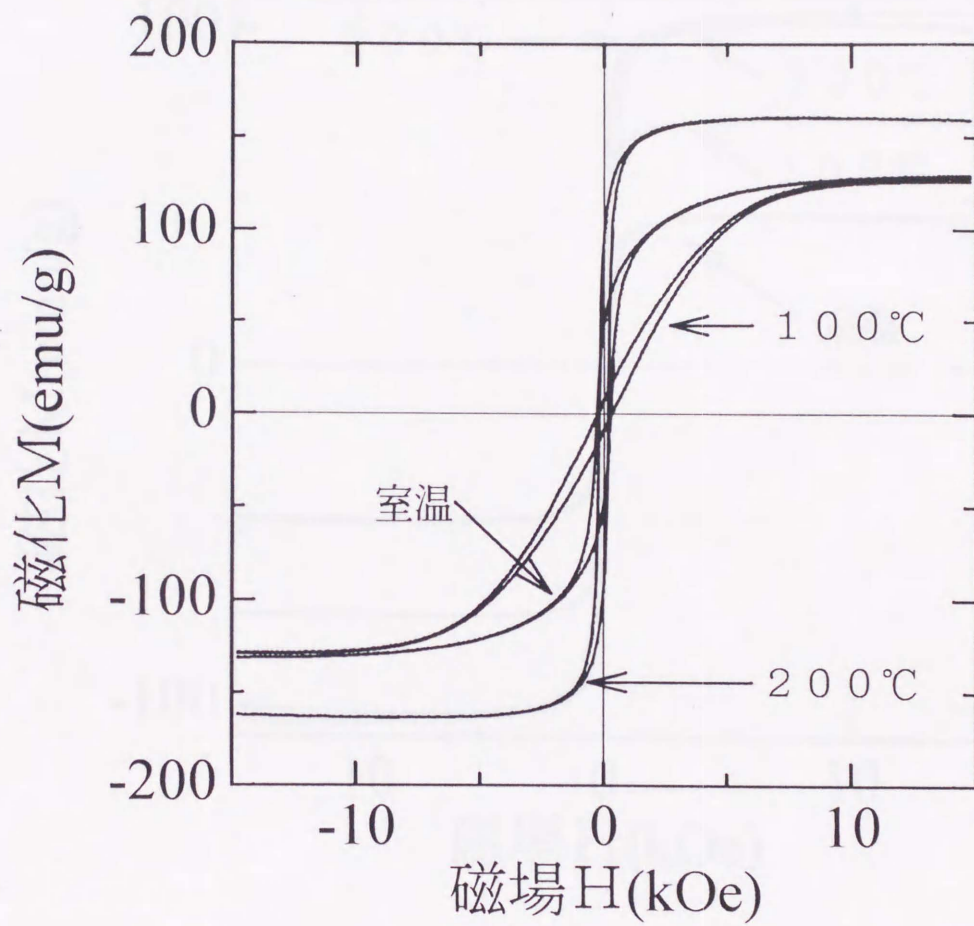


図3-2 磁化測定結果
Fe膜の基板温度依存性 (作製圧力 500torr)

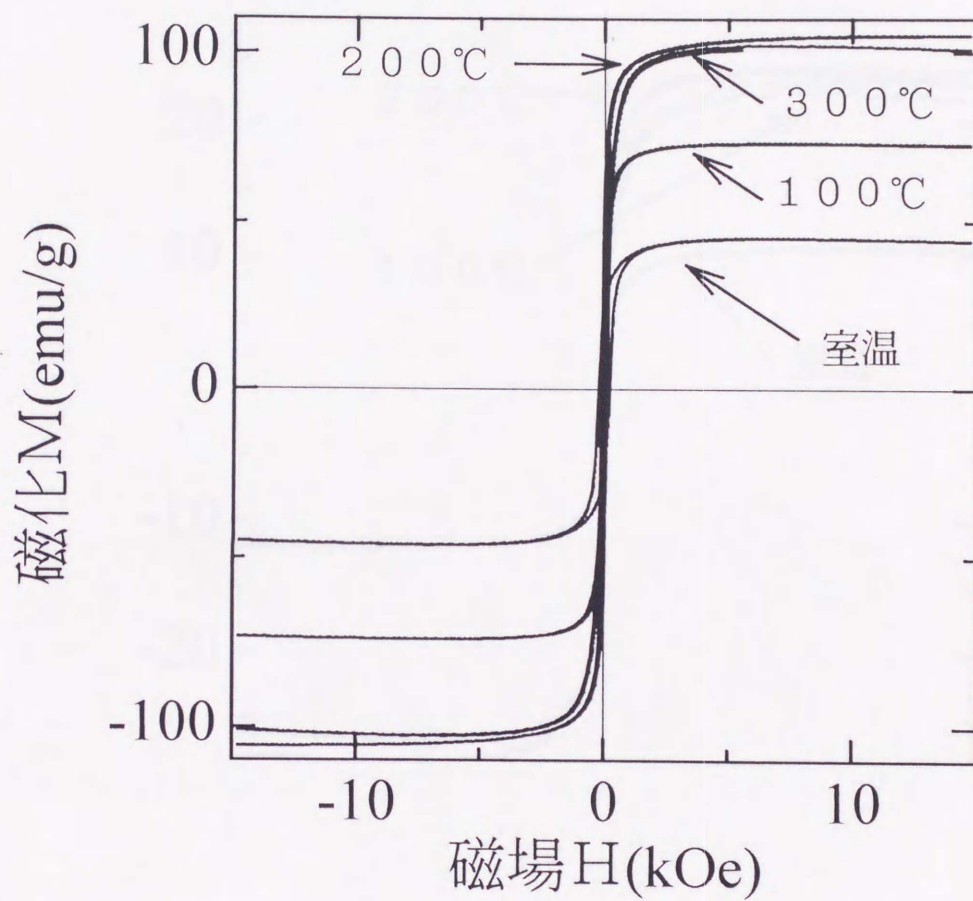


図3-3 磁化測定結果
Co膜の基板温度依存性 (作製圧力 500torr)

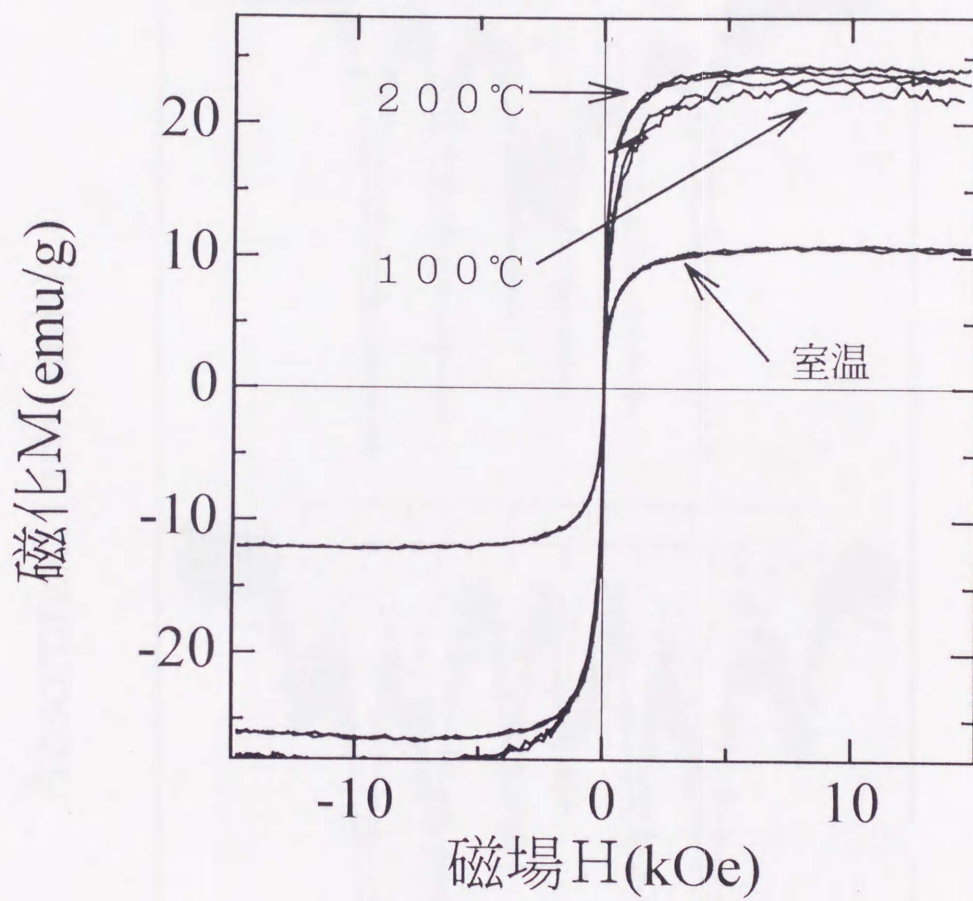


図3-4 磁化測定結果
Ni膜の基板温度依存性 (作製圧力 500torr)

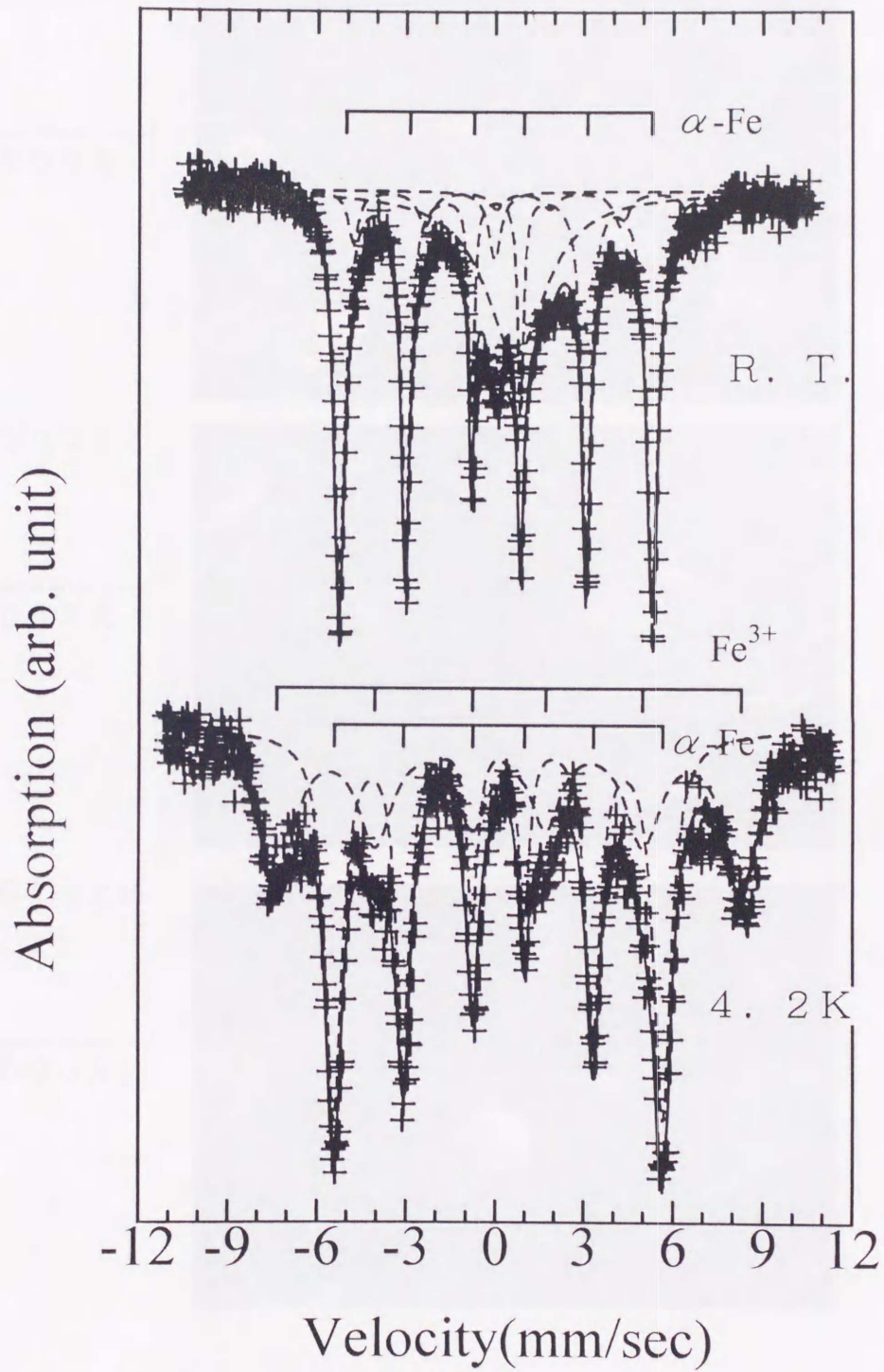
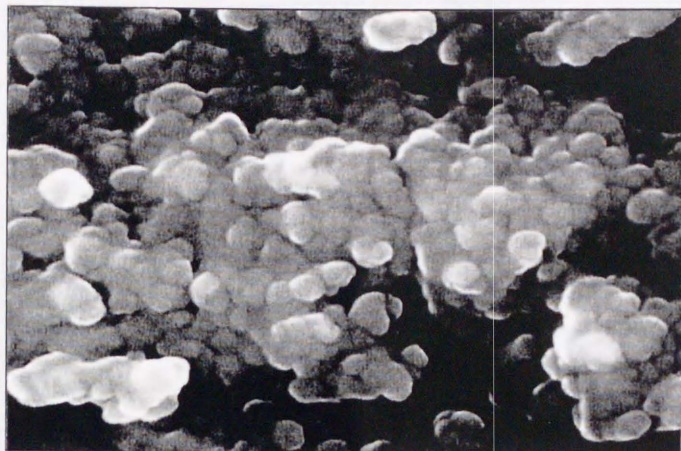


図3-5 ヌハウア-分析結果

作製圧力

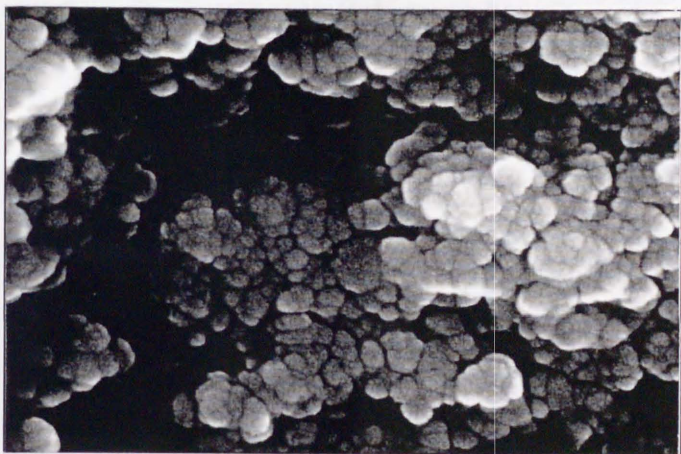
500 torr

6000 Å



300 torr

6000 Å



100 torr

6000 Å

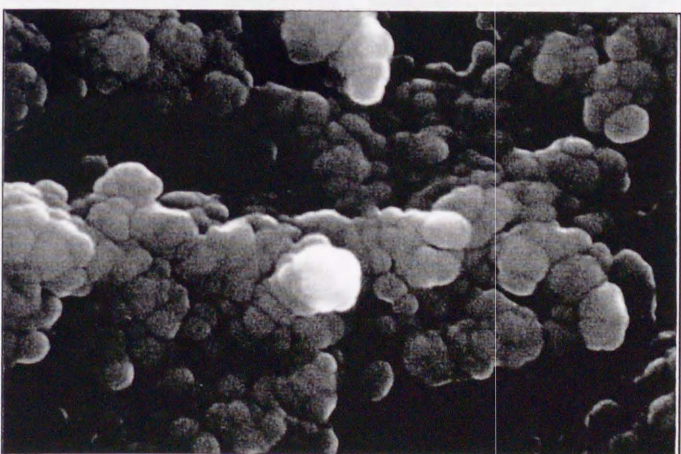


図3-6 Fe膜の粒径の作製圧力依存性 (SEM観察)

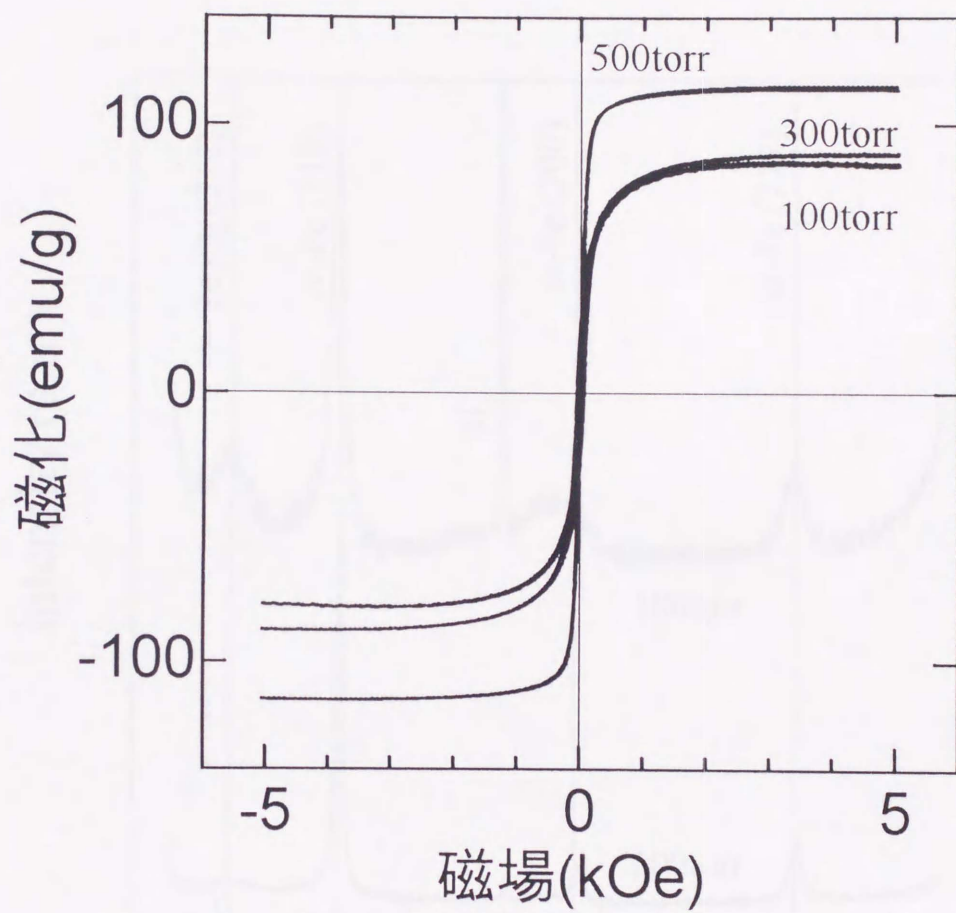


図3-7 磁化測定結果
Fe膜の作製圧力依存性

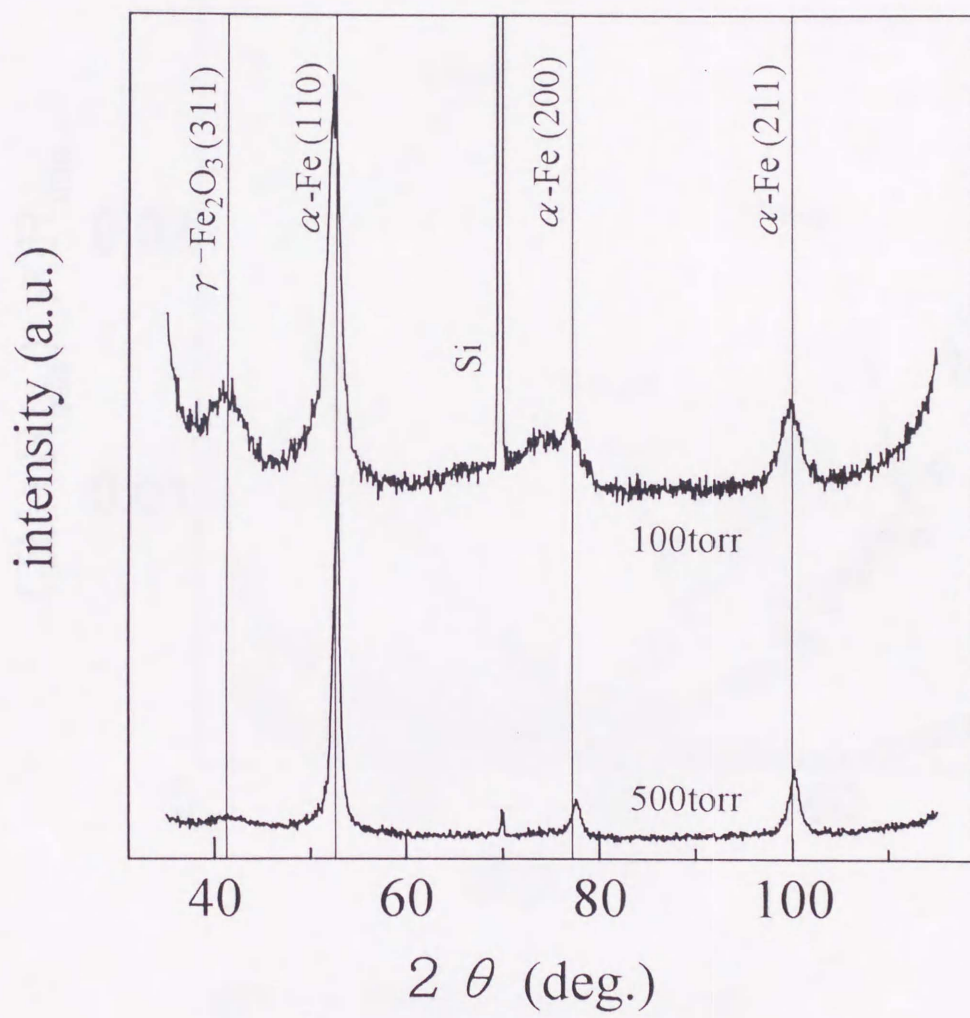


圖3-8 X線回折結果(Fe膜)

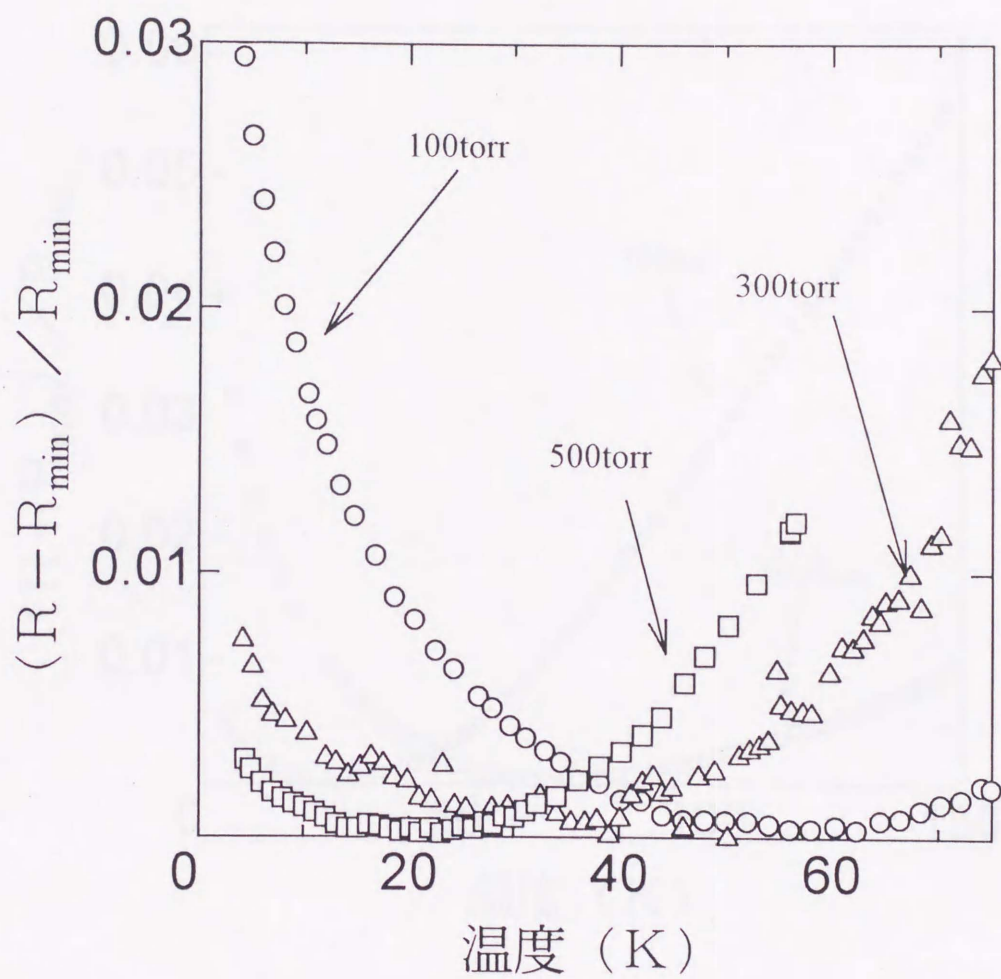


図3-9 電気抵抗の温度変化(Fe膜)

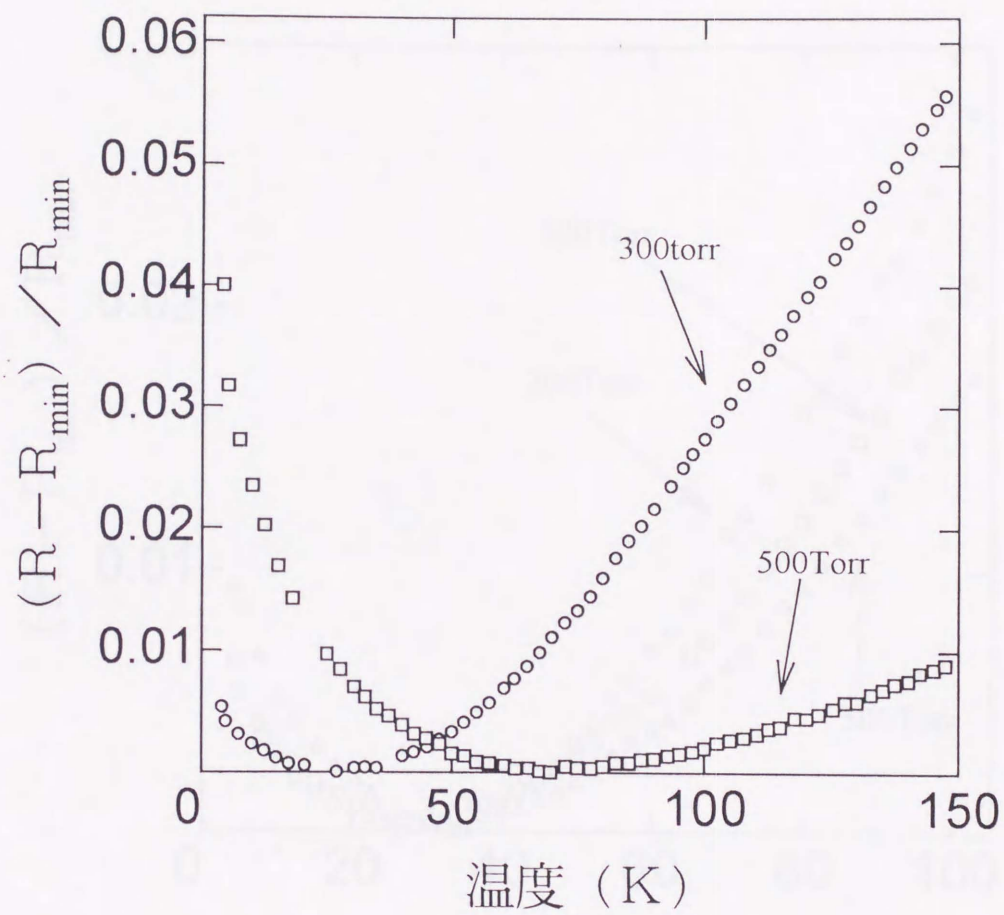


図3-10 電気抵抗の温度変化(Ni膜)

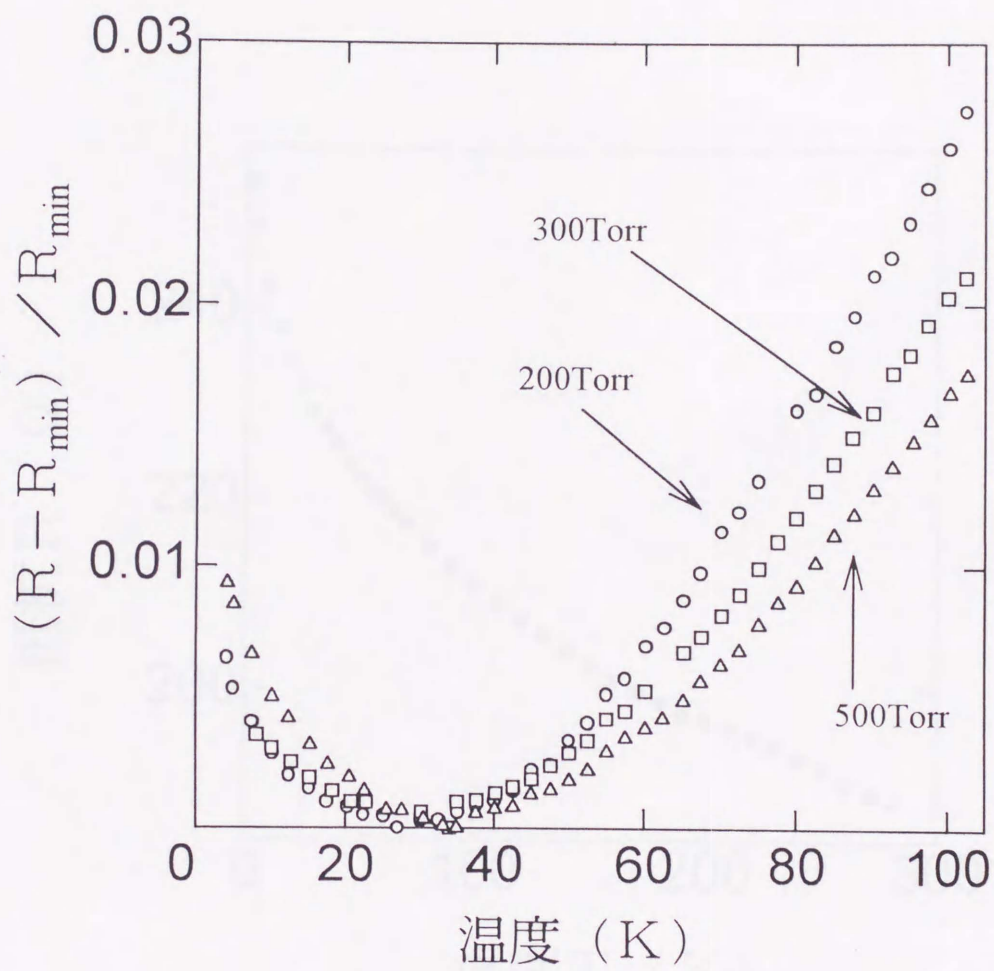


図3-11 電気抵抗の温度変化(Co膜)

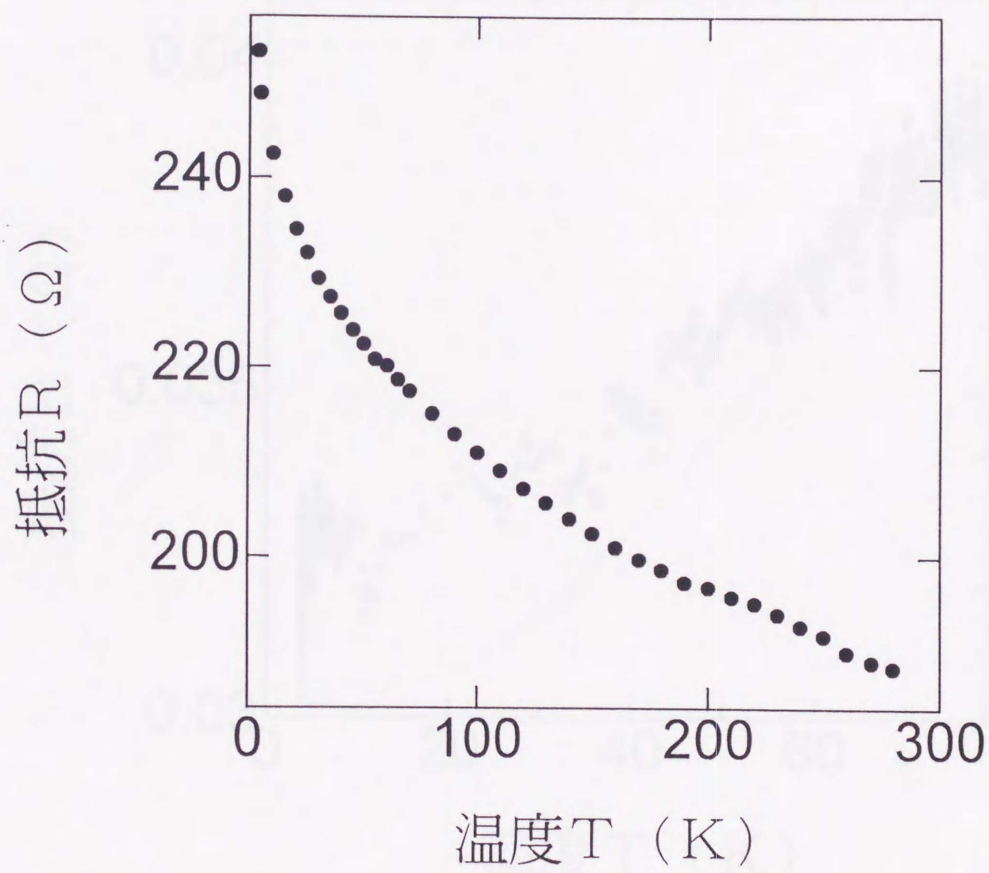


図3-12 抵抗の温度変化(Cr)

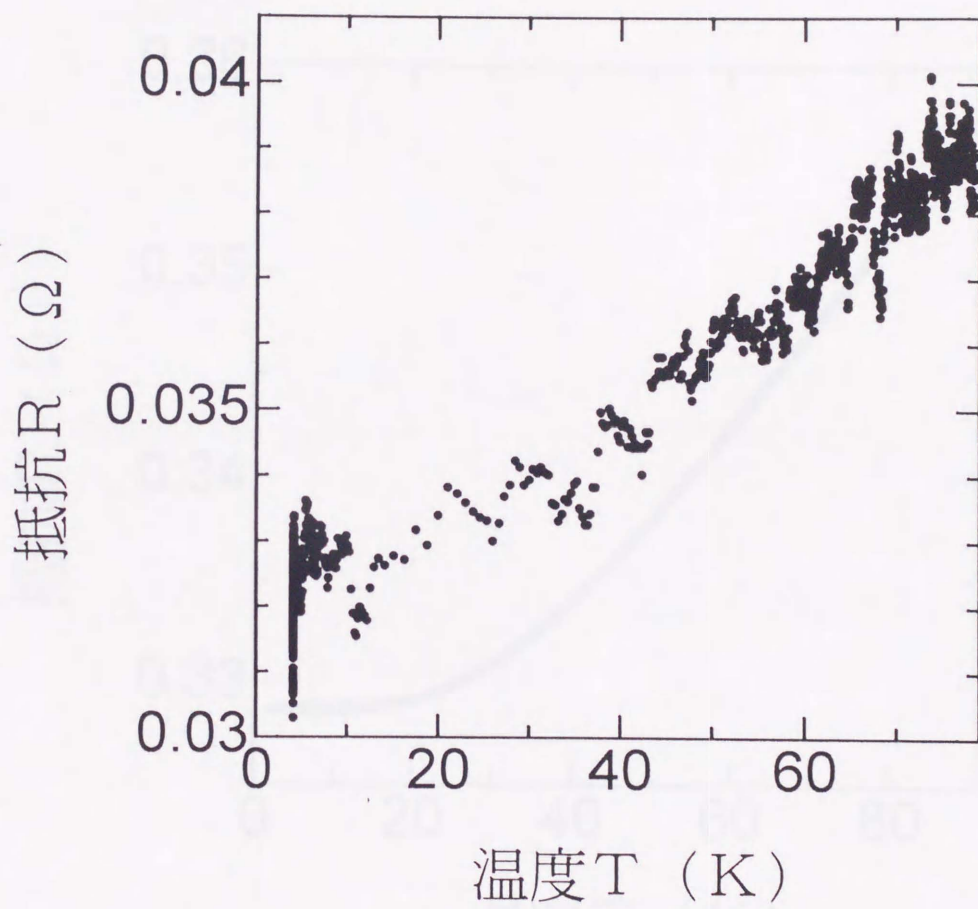


図3-13 抵抗の温度変化(Ag)

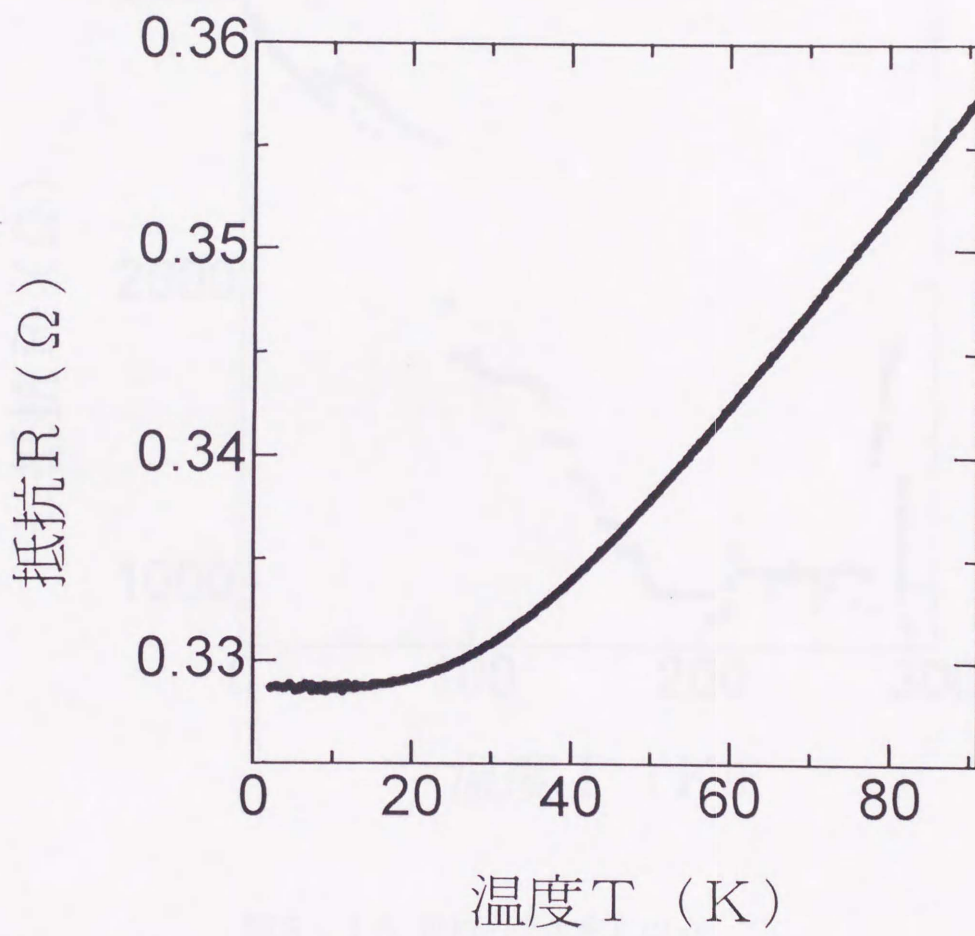


図3-14 抵抗の温度変化 (Cu)

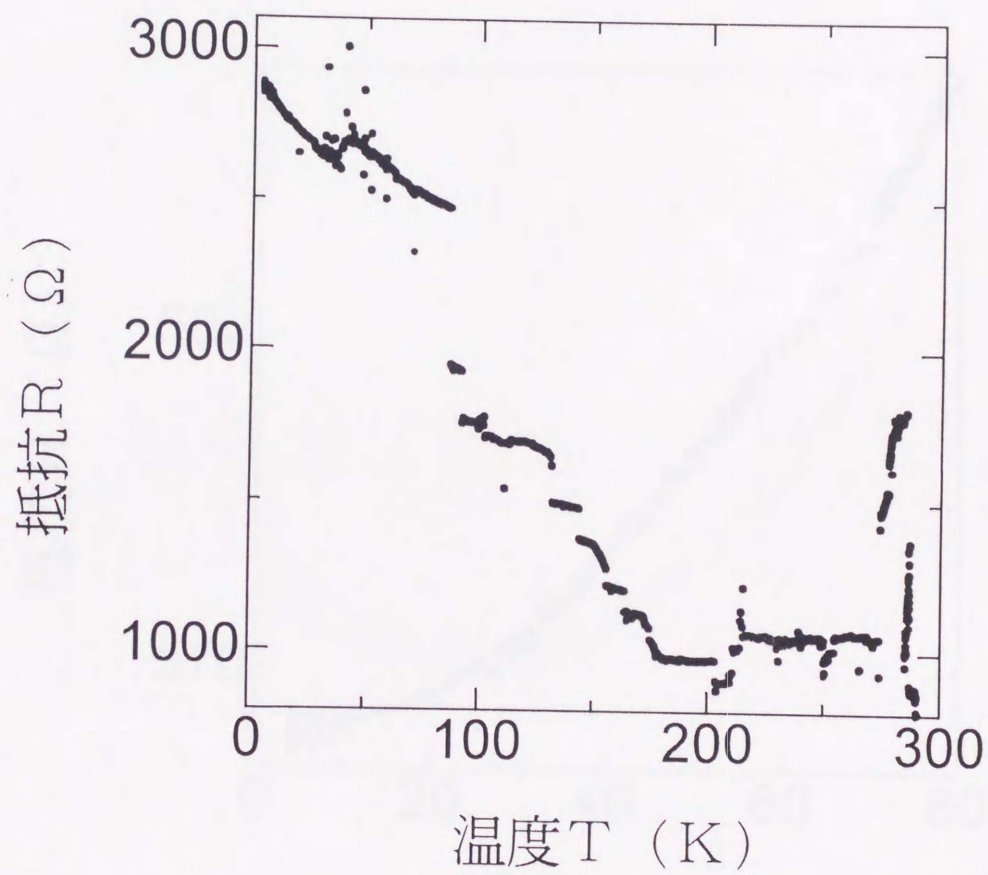


図3-15 抵抗の温度変化(Sn)

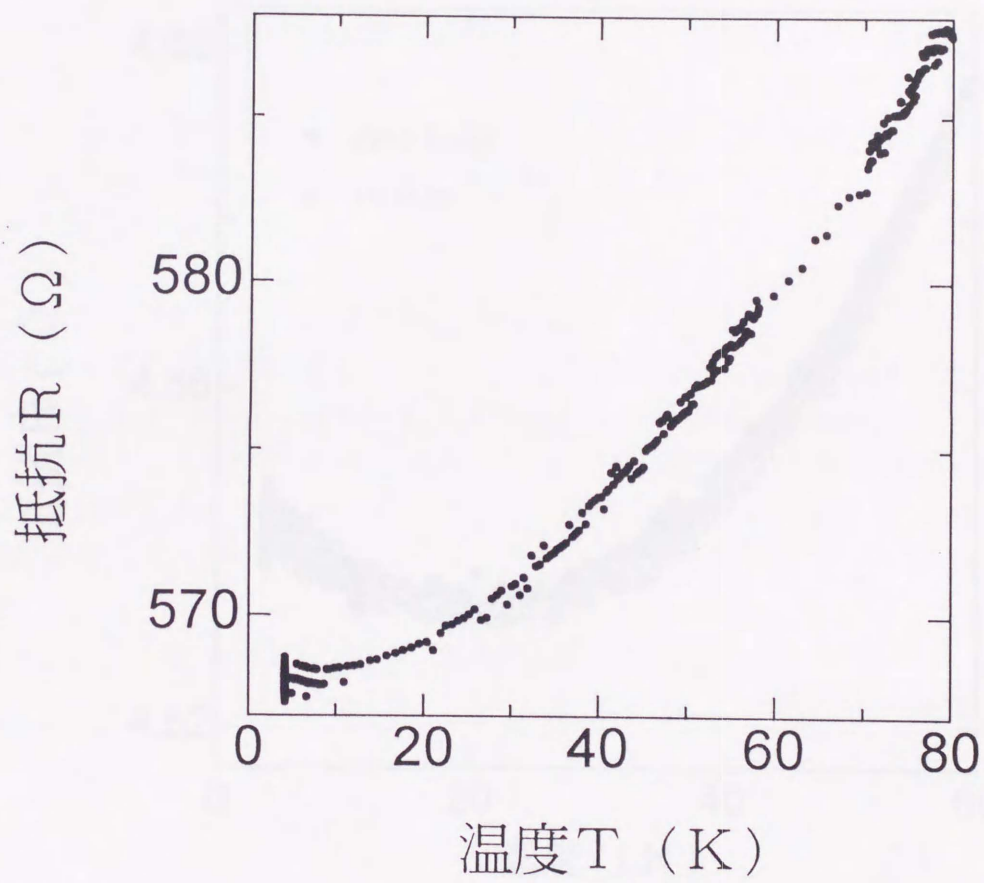


図3-16 抵抗の温度変化(Pd)

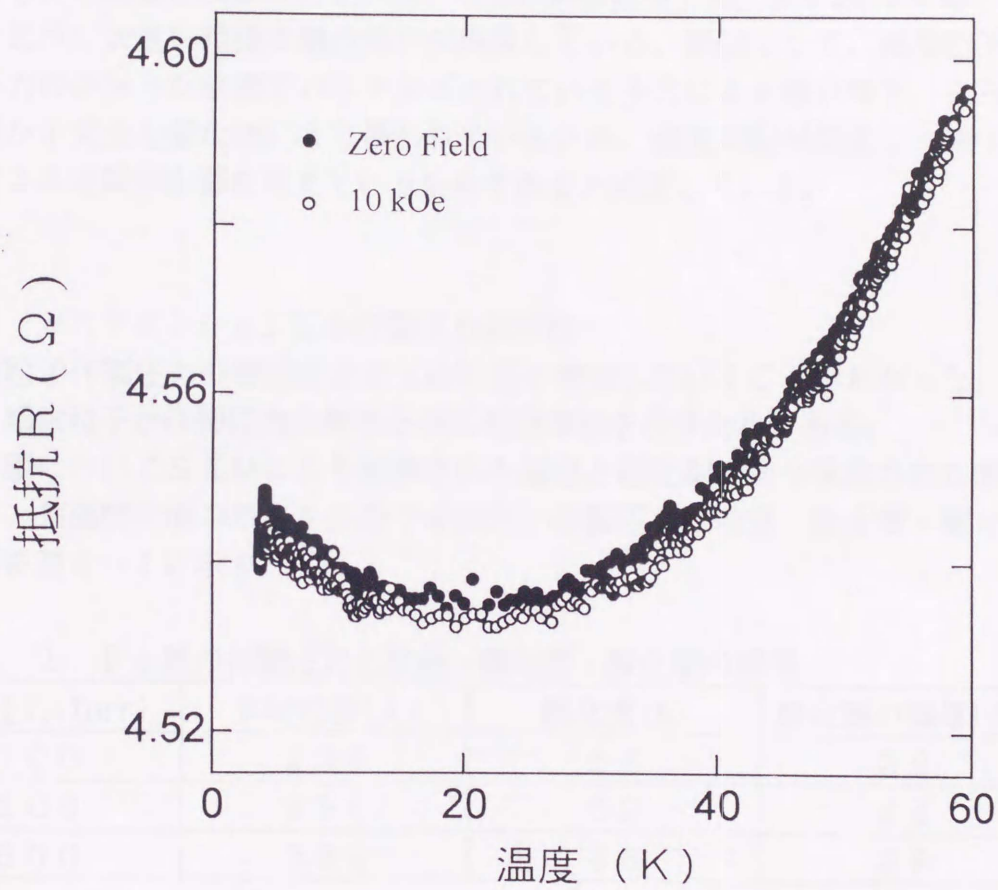


図3-17 抵抗変化への磁場の影響(Fe膜、作製圧力500torr)

第4章 考察

4-1 ガスデポジション法の基板温度依存性

本研究より、粒径の基板温度依存性が確認された。これは、超微粒子の粒成長が低温で発生することを示している。図4-1にD.A. Buffet等²⁴⁾が超微粒子の粒径と融点について行なった実験結果を示す。図中に、室温・100℃・200℃のラインを示す。粒径変化の様子は、今回の実験結果と同様の傾向を示している。この融点降下減少は、微粒子の微細化に伴う表面エネルギーの増加によるものであると推察されている。今回の実験結果では、D.A. Buffet等²⁴⁾の結果と比べ、大きい粒径で融点降下が発現している。原因として、超微粒子同士が圧力のかかった状態でパッキングされている圧力による融点降下、さらには表面が不完全な酸化物により覆われているため、濃度勾配が発生し、原子の拡散による効果が影響を与えているためであると推測している。

4-2 ガスデポジション法の作製圧力依存性

超微粒子作製圧力の増加とともに粒径も増加していくことがわかった。これは、超微粒子が作製圧力の増加と共に粒径増加を示すためである。

Fe膜についてSEMにより観察された粒径と磁化測定より決定された酸化度から、表面酸化層の厚さを計算で求めた。作製圧力と粒径・酸化度・酸化層の膜厚を表4-1に示す。

表4-1 Fe膜の作製圧力と粒径・酸化度・酸化層の膜厚

作製圧力(Torr)	平均粒径(Å)	酸化度(%)	酸化層の膜厚(Å)
100	200	64	29
300	250	62	34
500	300	46	28

表に示すように、酸化層の厚さは、約30Åで一定となっている。各条件において、酸化層の厚さがほぼ一定になることから、酸化は、蒸発チャンバーで発生し、基板付着後はほとんど進行していないものと考えられる。

本研究における自作装置によるガスデポジション成膜においては、ガス中蒸発法による超微粒子作成時のように徐酸化処理を行なうことなく安定に酸化膜が形成された。酸化の原因は、チャンバーのリーク・He中の不純物・チャンバー壁からの脱ガス等による酸素もしくは水が原因であると考えられる。超微粒子は、その単位重量あたりの表面積が非常に大きい・作製したての超微粒子

の表面は非常に活性が高い等を考慮すると、表面酸化していない超微粒子を作製するためには、酸素もしくは水の存在に注意しないと酸化を防ぐのは非常に難しいことがわかった。

4-3 ガスデポジション膜の成膜過程について

4-1、4-2より、ガスデポジション法による超微粒子膜は、以下の過程を経て成膜されると推察される。

1. ガス中蒸発法により超微粒子が生成。この時、雰囲気ガス・圧力・蒸発温度により結晶粒径が決定される。
2. 超微粒子が搬送管に吸い込まれる。
3. ノズルより高速で基板に向けて吹き付けられる。この時の超微粒子の速度は、最大でHeの音速(970 m/s)になる。
4. 基板上に超微粒子が堆積。基板温度により、粒成長が発生。

4-4 ガスデポジション膜の電気抵抗

ガスデポジション法により作製したFe, Co, Ni膜において、抵抗極小が低温領域において観察された。原因は、超微粒子表面の酸化層にあると考えている。500 Torrで作製したFe超微粒子膜について、図4-2中に示す抵抗回路を仮定しフィッティングを行なった。酸化層を流れる電流の抵抗値は

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^\gamma]^{25)}$$

で表わされる。ここで、 γ は、試料の状態密度と伝導の次元によって決定される。²⁵⁾ 図中のR1, R2, R3は並列、R4, R5は直列につながっている。R1, R2は、以下の式により表わされる酸化層の抵抗である。

$$R_i = R_{0i} \exp\left\{\left(\frac{T_{0i}}{T}\right)^\gamma\right\}, \quad i = 1, 2$$

ここで、酸化層の厚さ・絶縁層にはばらつきがあると考えられるので、 T_0 の値として1000K, 80Kを代表値として代入した。また、 γ は、一次元の伝導と考えられるので1/2とした。R3はリーク電流(温度依存しない)とした。R4は、金属の電気抵抗で、 $R4 \equiv AT$ で表わされる。R5は、試料の残留抵抗で温度には依存しない。

以上の仮定と共に、抵抗値を抵抗率に変換し ($\rho = R/1000$)、以下の式を用いてフィッティングを行なったところ良好な結果を得た。

$$R_1 = A \exp\left\{\left(\frac{1000}{T}\right)^{1/2}\right\}$$

$$R_2 = B \exp\left\{\left(\frac{80}{T}\right)^{1/2}\right\}$$

$$R_3 = C$$

$$R_4 = DT$$

$$R_5 = E$$

$$R = \frac{R_1 R_2 + R_2 R_3 + R_3 R_1}{R_1 R_2 R_3} + R_4 + R_5$$

フィッティングパラメータを以下に示すとともに、フィッティング結果を図4-2に示す。

$$A = 9.54 \times 10^8$$

$$B = 3.32 \times 10^{-3}$$

$$C = 1.43 \times 10^{-3}$$

$$D = 3.69 \times 10^{-6}$$

$$E = 3.01 \times 10^{-3}$$

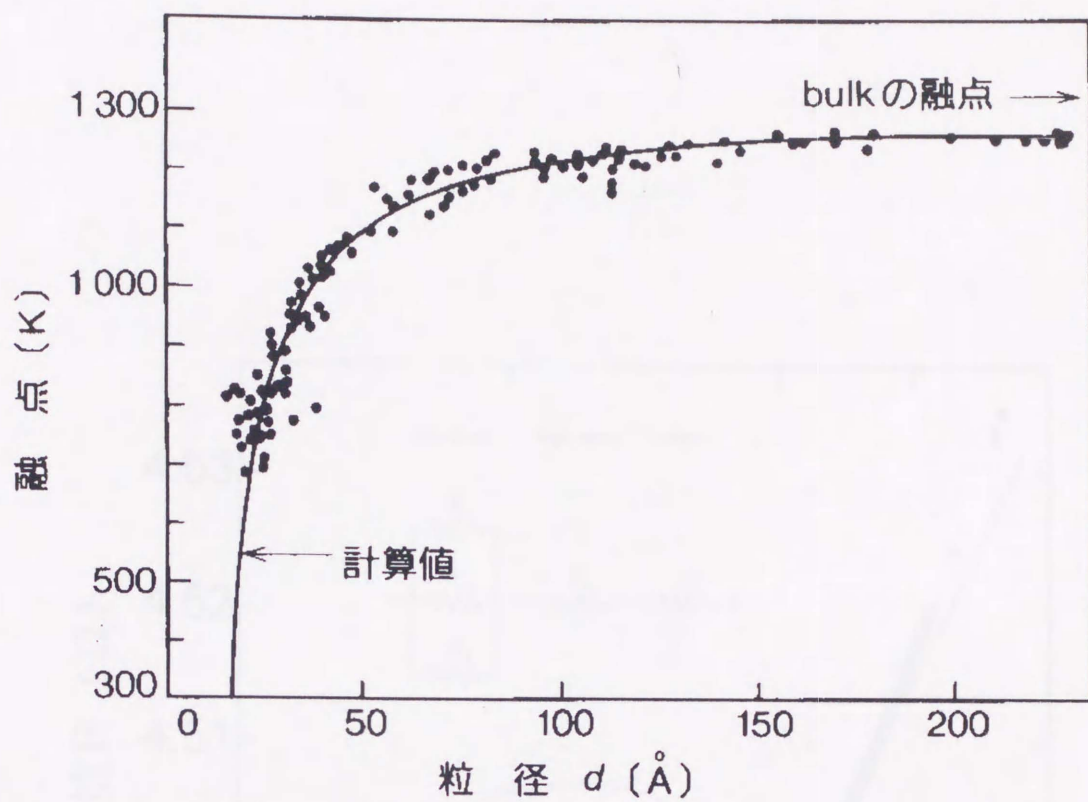


図4-1 Au微粒子の融点の粒径依存性²⁴⁾

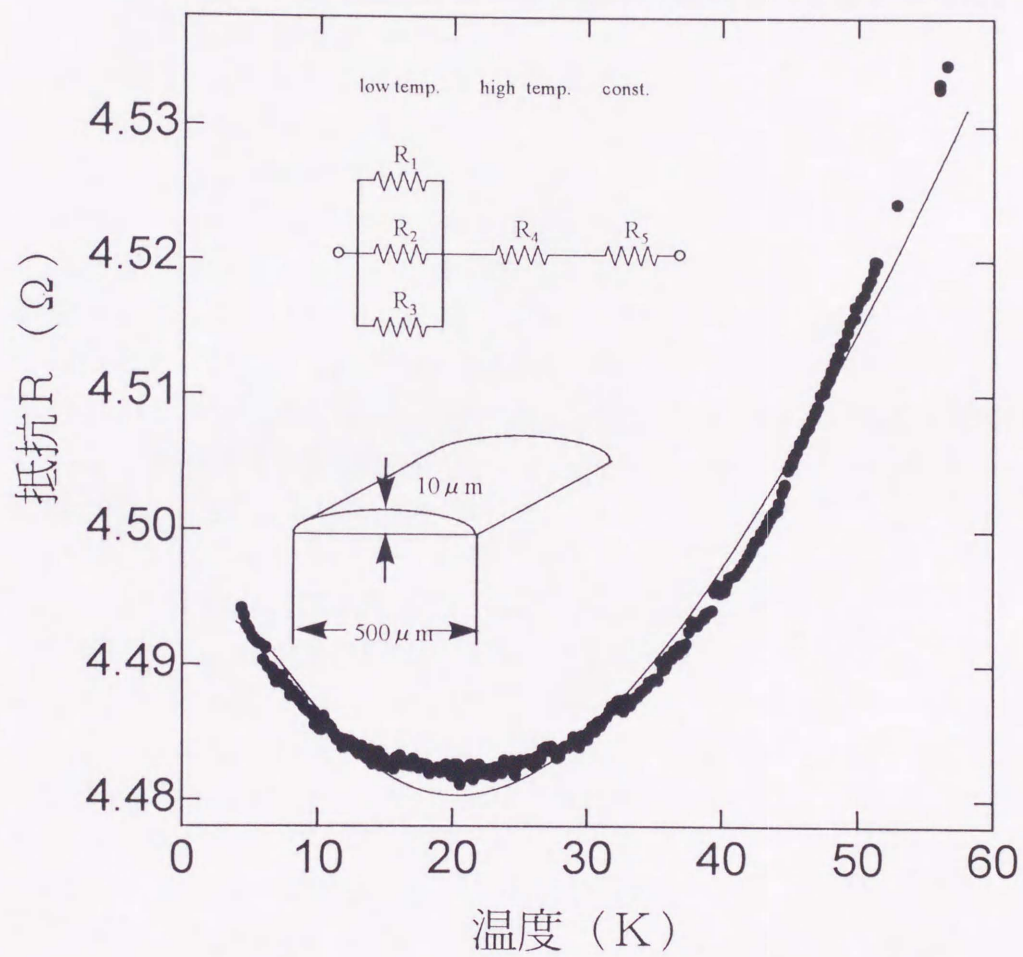


図4-2 フィッティング結果

結論

1. ガスデポジション法による超微粒子膜の保磁力は、構成微粒子の粒径に依存することがわかった。
2. ガスデポジション法による超微粒子膜の構成微粒子は、低温で粒成長することがわかった。
3. ガスデポジション法により作製した超微粒子膜の電気抵抗の温度変化に、微粒子表面に存在する酸化膜の影響により極小が現れることがわかった。

参考文献

- 1) R. Van Hardeveld : Surface Science, 4(1966)396
- 2) C.R.M. Wronski : Brit. J. appl. Phys. 18(1967)1731
- 3) R. Kubo : J. Phys. Soc. Jpn. 17(1962)975
- 4) J. Frenkel and J. Dorfmann : Nature, 126(1930)274
- 5) C.P. Bean and J.D. Livingston : J. Appl. Phys. 30(1959)120S
- 6) R. Uyeda : Proc. Phys-Math. Soc. Jpn. 24(1942)809
- 7) 上田良二 : ハ^oリティ 2:4-24(1987)
- 8) S. Kobayashi : J. Phys. Soc. Jpn. , 32(1972)1234
- 9) 日本化学会編 : 超微粒子, p. 1(1984)
- 10) オーム社 : 超微粒子技術入門、p. 5(1988)
- 11) S. Iwama : Jpn. J. Appl. Phys. 12(1973)1531
- 12) 八谷繁樹 : 粉体粉末冶金協会要旨集、p. 618 (1985 Spr)
- 13) K. Matsuo and K. J. Klabunde : J. Catal. 73(1982)216
- 14) S. Yatsuya : Jpn. J. Appl. Phys. 13(1974)749
- 15) 平井英史 : 高分子錯体触媒 (高分子錯体研究会編、高分子錯体—機能と応用、第2巻) 学会出版センター(1982)
- 16) 尾崎義治 : 工業材料、29(1981)85
- 17) J. R. Thomas : J. Appl. Phys. 37(1966)2914
- 18) 吉沢昭宣 : 金属学会講演概要集、p. 62(1981 Spr.)
- 19) 今岡保朗 : 応用磁気学会研究会資料, MSJ18-9(1981)
- 20) H. Glieter : Phys. Stat. Sol. (b) 172(1992)41
- 21) 吉沢、山内 : 日本金属学会誌 53(1989)241
- 22) S. Kashuu, E. Fuchita, T. Manabe and C. Hayashi : Jpn. Appl. Phys. 23(1984)L910
- 23) 林主悦 : 応用物理 54(1985)687
- 24) P. Buffat, J. P. Brel : Phys. Rev. A 13(1976)2287
- 25) N. F. Mott : Philos. Mag. 19(1969)835

総論

微細構造膜の磁性と電気伝導に関して、第 1 部で IRD 法により作製した窒化鉄膜について、第 2 部でガスデポジション法により作製した超微粒子膜について検討を行なった。

本研究において作製した窒化鉄膜、超微粒子膜ともに数百 \AA の微細構造をとっている。このような微細構造（斜め柱状構造、球状構造）による、磁性体としての磁気特性は、それぞれの構造（斜め柱状構造、球状構造）を反映したものであり、窒化鉄膜は硬磁性（高保磁力）、超微粒子膜は軟磁性（低保磁力）を示した。両者ともに、微細構造（表面積の多さ）に起因すると思われる数十 \AA の厚さの酸化膜の存在が認められた。この酸化膜は、電気伝導特性に非常に大きな影響を与え、その厚さが増加するとともに電気抵抗の温度変化が、金属的な挙動から半導体的な挙動へ変化していくことがわかった。

金属-絶縁体の連続構造は、MIM 素子、MIM 電子源等の機能素子等で活用されている。今後、本研究で作製した膜がこのような能動素子として活用できる場が来ることを期待する。

謝辞

本研究を進めるに当り、公私ともにご指導頂きました筑波大学物理工学系 田崎 明教授、喜多 英治助教授、北海道大学 恵良多 知樹助教授に深く感謝いたします。

また、本論文作成に当り協力して下さった田崎・喜多研究室の学生諸君に感謝いたします。

本研究の機会を与えて頂いた、大日本印刷(株) 亀井 邦明取締役はじめ歴代の中央研究所副所長、部長、室長、グループリーダー、所員の方々に感謝の意を表します。また、貴重な電子顕微鏡写真を撮影して頂いた、同、分析センター 麻生氏に感謝いたします。

お忙しい中、XPS分析等の組成分析を行なって下さった、(財)神奈川高度技術支援財団高度計測センター 藪田様、鈴木様に深く感謝の意を表します。

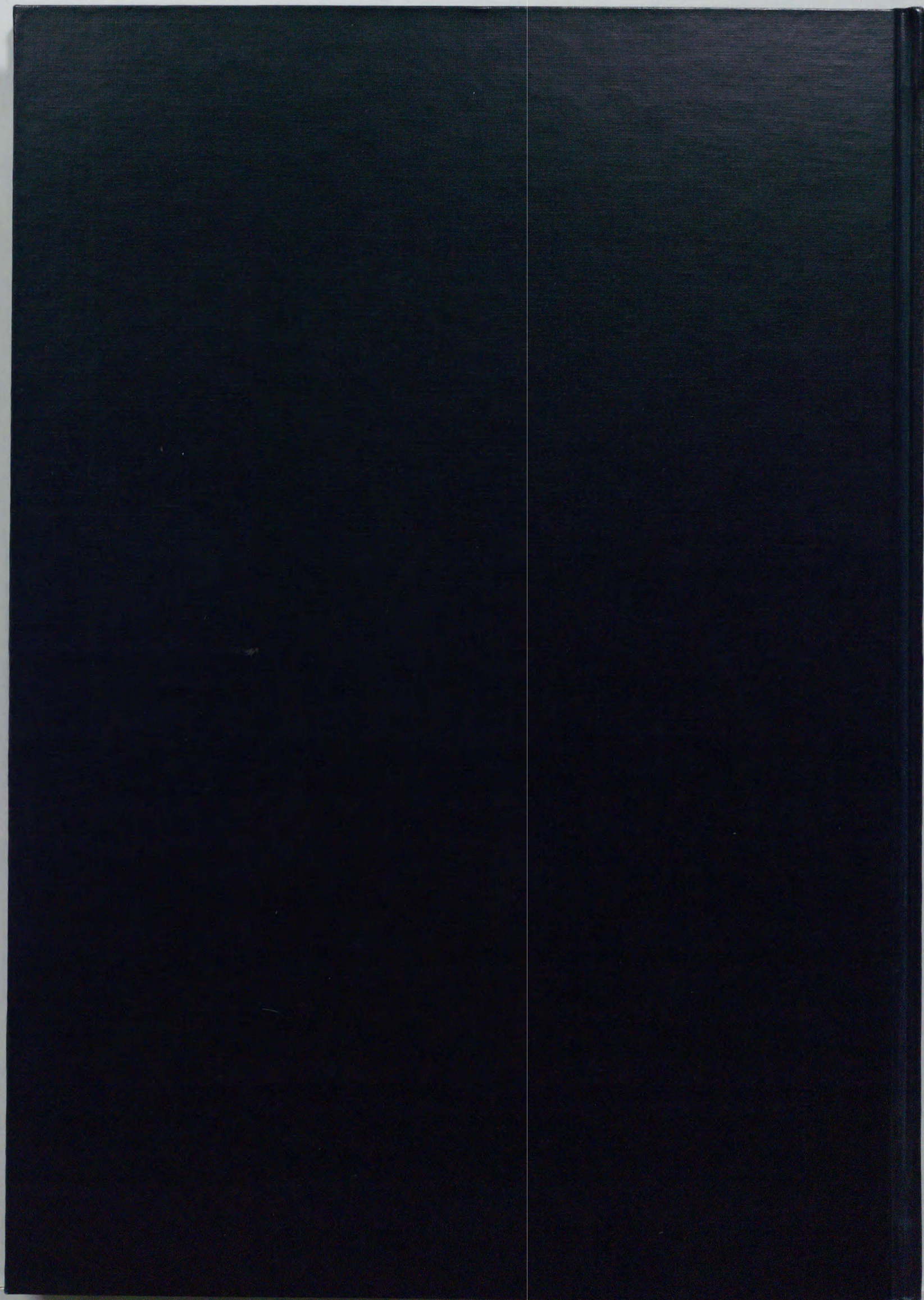
中学高校6年間にわたり、学問への取組み方を厳しく指導して頂いた茨城高校教諭 杉山 彰先生に深く感謝いたします。

大学時代、研究のイロハをご指導下さった早稲田大学理工学部 不破 章雄教授に感謝いたします。

最後に、研究生生活を支えてくれた妻 淑恵に感謝します。

研究論文リスト

1. The Magnetic Anisotropy in Iron Nitride Thin Films Prepared with Ion Assisted Deposition
A.Tasaki, Y.Iwamoto, K.Umeda, T.Erata, and E.Kita
Proc. ICF 6(1992)520-523
2. TRANSPORT PHENOMENA OF NANOCRYSTALLINE FILMS PREPARED BY GAS DEPOSITION METHOD
Y.Iwamoto, Y.Sasaki, E.Kita,, and A.Tasaki
Proceedings of the First MAGNETO-ELECTRONICS International Symposium, 173(1994)
3. MAGNETIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF HCP UFP PREPARED BY NON-ELECTROCHEMICAL DEPOSITION
Y.Sasaki, Y.Iwamoto, T.Erata, E. Kita and A.Tasaki
Proceedings of the First MAGNETO-ELECTRONICS International Symposium, 147(1994)
4. Anelasticity of ultrafine-grained polycrystalline gold
S.Okuda, F.Tang, H.Tanimoto, and Y.Iwamoto
J.Alloys Comp., vol.211/212, pp. 494-497, 1994
5. Appearance of Resistance Minimum in Nanocrystalline Films Prepared by Gas Deposition Method
Y.Iwamoto, S.Kashuu, Y.Sasaki, E.Kita, and A.Tasaki
Jpn.J.Appl.Phys. Vol.35(1996)pp.3583-3584
6. Fabrication of metal nanocrystalline films by gas-deposition method
Y.Sasaki, K.Shiozawa, H.Tanimoto Y.Iwamoto, E.Kita, and ATasaki
Mater. Sci. Eng., **A217/218**, 344(1996)
7. Ni and NiFe Nanocrystalline Films Prepared with Gas-Deposition Method
E.Kita, K.Shiozawa, Y.Sasaki, Y.Iwamoto, and A.Tasaki
IEEE Trans.Magn., **MAG-32**, 4487(1996).
8. Magnetic properties and Mössbauer study of Fe nanocrystals prepared with Gas-Deposition Method
Y. Sasaki, M.Hyakkai, Y.Iwamoto, H.Tanimoto, E.Kita and A.Tasaki
J. Appl. Phys. 投稿中



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

