

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4000552号
(P4000552)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007.8.24)

(51) Int.C1.

F 1

C30B	29/38	(2006.01)	C 30 B	29/38	Z
C23C	16/34	(2006.01)	C 23 C	16/34	
G11B	5/31	(2006.01)	G 11 B	5/31	C
H01F	10/18	(2006.01)	H 01 F	10/18	
H01F	41/22	(2006.01)	H 01 F	41/22	

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2000-396679 (P2000-396679)

(22) 出願日

平成12年12月27日 (2000.12.27)

(65) 公開番号

特開2002-193700 (P2002-193700A)

(43) 公開日

平成14年7月10日 (2002.7.10)

審査請求日

平成16年4月6日 (2004.4.6)

(73) 特許権者 000002082

スズキ株式会社

静岡県浜松市南区高塚町 300 番地

(74) 代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一

(74) 代理人 100096769

弁理士 有原 幸一

(74) 代理人 100107319

弁理士 松島 鉄男

(72) 発明者 高橋 正志

静岡県浜松市高塚町 300 番地 スズキ株式会社内

(72) 発明者 高橋 直行

静岡県浜松市名塚町 266-1-505

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化鉄薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

F_eC₁₃、F_eI₃、F_eB_r₃、F_eC₁、F_eI₂、F_eB_r₂のうち少なくともいずれかを気化させてなるハロゲン化鉄と、窒素源ガスとを、150～350 の範囲に保持した原料供給部から、450～700 の範囲に保持した成長部に供給し、MgO (100) 又はMgO (200) から成る基板を該成長部に設置し、ハロゲン化鉄と、窒素源ガスとを、大気圧中で反応させて前記MgO (100) 又はMgO (200) から成る基板の上にFe₄Nを析出させ、Fe₄Nをエピタキシャル成長させることによって、Fe₄Nのエピタキシャル膜を基板上に生成することを特徴とする窒化鉄薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エレクトロニクス産業、具体的には磁気ヘッド等の磁気デバイスなどに広く使用される窒化鉄薄膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属窒化物は、電気的、磁気的、光学的及び化学的な性質などがその物質、作製法、作製条件等によって様々に変化するため、興味深い材料の一つである。その中でも、特に窒化鉄は室温における飽和磁化密度が大きいことから、磁気デバイスへの応用を目指した薄膜作製技術、例えば、特開昭63-31536号公報に示すプラズマCVD法、イオンプレ

20

ーティング法 (J.of Applied Physics, JP第23巻 1576頁, 1984)、特開平2-30700号公報に示す分子線エピタキシー法などの開発が盛んに進んでいる。

【0003】

しかしながら、これらの方法は、高価な真空系装置や原料が必要で、成膜速度も遅いという問題があり、大気圧下で行う工業的な生産には不向きである。また、これまでに大気圧下で窒化鉄薄膜をエピタキシャル成長させた例はない。

さらに、特開平5-112869号では、鉄錯体であるトリカルボニル鉄のガス雰囲気中において、基板を100~400℃に加熱し、基板表面において前記錯体のガスを熱分解させて窒化鉄の薄膜を製造する方法が提案されている。しかし、この方法では、特殊なガスを使用するため、原料コストが高く、成膜速度が遅い(100nm/分)という問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記課題を解決し、高価な真空装置や原料を用いることなく、成膜速度が大きい窒化鉄薄膜を大気圧中でエピタキシャル成長させる窒化鉄薄膜の製造方法とその方法によって作製する窒化鉄薄膜を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る窒化鉄薄膜の製造方法は、前記目的を達成するため、 FeCl_3 、 FeI_3 、 FeBr_3 、 FeCl 、 FeI_2 、 FeBr_2 のうち少なくともいずれかを気化させてなるハロゲン化鉄と、窒素源ガスとを、150~350℃の範囲に保持した原料供給部から、450~700℃の範囲に保持した成長部に供給し、 $\text{MgO}(100)$ 又は $\text{MgO}(200)$ から成る基板を該成長部に設置し、ハロゲン化鉄と、窒素源ガスとを、大気圧中で反応させて前記 $\text{MgO}(100)$ 又は $\text{MgO}(200)$ から成る基板の上に Fe_4N を析出させ、 Fe_4N をエピタキシャル成長させることによって、 Fe_4N のエピタキシャル膜を基板上に生成することを特徴とする。

【0006】

前記方法によれば、成膜速度が従来の方法よりも10倍以上速いため、高い生産性を図ることができる。また、結晶性や磁気的特性が優れた薄膜を安価な装置で成膜することができる。前記窒素源ガスは、窒化鉄の窒素の源となるガスであり、アンモニアガス、ヒドライジン、ジメチルヒドライジンのうち少なくともいずれかを用いることができ、また、希釈されたガスを用いることもできる。

【0007】

本発明に係る窒化鉄薄膜の製造方法では、前記基板として、鉄を含んだバッファー層をその表面に形成したものを用いることもできる。

【0008】

そして、本発明に係る窒化鉄薄膜の製造方法は、窒化鉄が Fe_4N であり、基板上に Fe_4N の薄膜を生成する方法である。これまでに例のない磁気特性に優れた Fe_4N のエピタキシャル膜を成膜することができる。

また、本発明に係る窒化鉄薄膜の製造方法では、ハロゲン化鉄として、 FeCl_3 、 FeI_3 、 FeBr_3 、 FeCl 、 FeI_2 、 FeBr_2 のうち少なくともいずれかの方法である。

本発明は、大気中で、ハロゲン化鉄を気化させてハロゲン化鉄ガスを基板に導入するステップと、窒素源となるガスと前記ハロゲン化鉄ガスとを反応させて前記 $\text{MgO}(100)$ 又は $\text{MgO}(200)$ から成る基板上に堆積させることによって、 $\text{MgO}(100)$ 又は $\text{MgO}(200)$ から成る基板上に窒化鉄のエピタキシャル膜を生成させるステップとを含んでなる窒化鉄薄膜の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施形態について、図面を用いて詳細に説明する。

[窒化鉄薄膜の製造方法]

まず、薄膜の原料となるハロゲン化鉄を気化させてハロゲン化鉄のガスを生成する。このガスは、ハロゲン化鉄を加熱することによって、該ハロゲン化鉄の少なくとも一部を気化させて生成し、キャリアガスによって基板がまで移動させる。このキャリアガスは、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスが使用できるが、コストが安価という点において窒素ガスが好ましく、その供給量は加熱温度とキャリアガスの流量によって制御することができる。

【0010】

次いで、窒素源であるアンモニア(NH_3)ガスを基板まで供給する。この供給も前記ハロゲン化鉄のガスの移動に用いたキャリアガスと同様に、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスが使用できるが、コストが安価という点において窒素ガスが好ましい。10

これらのハロゲン化鉄のガスとアンモニアガスとを反応させて、窒化鉄のガスを生成する。この窒化鉄としては、 FeN 、 Fe_3N 及び Fe_4N などを生成することができる。

前記窒化鉄のガスは、基板上に吸着されると該基板上においてエピタキシャル成長してどんどん堆積されながら、窒化鉄のエピタキシャル膜が基板上に生成される。

【0011】

[基板]

基板の材質は、成膜させる窒化鉄に対して、結晶構造が同じで、かつ格子定数が近いものが好ましい。この基板としては、例えば、 MgO (100)、 MgO (200)以外にも、 CeO_2 、サファイア、 SrTiO_3 、 NdGaO_3 などの酸化物材料、 Si 、 GaAs 、 GaP 、 AlGaAs 、 GaN 、 InN 、 AlN などの半導体材料、更には Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mn 、 Ag 、 Al などの金属材料などが好ましい。また、基板は、成膜装置の内部において、450～700の一定温度に加熱保持されることが好ましい。基板と原料ガス流の向きは平行であっても垂直であっても良く、更に基板が原料ガス流の向きに対してある一定の角度で傾斜していても良い。20

【0012】

なお、基板上に格子定数の不整合差を緩和するためのバッファー層を形成し、このバッファー層の上に窒化鉄薄膜を生成することにより、結晶性の良好なエピタキシャル膜を成膜させることもできる。このバッファー層としては、 Fe 、 Fe_4N 、 Fe_3N 、 GaN 、 CeO_2 、 ZnO などを用いることができる。その場合は、結晶性の目安となるX線半値幅が10分から1分に大幅に向上する。30

【0013】

[薄膜の原料]

窒化鉄の薄膜を生成させる原料としては、ハロゲン化鉄を用いることができる。このハロゲン化鉄としては、特にハロゲン化第二鉄、例えば、 FeCl_3 、 FeI_3 、 FeBr_3 などを好適に用いることができる。また、このハロゲン化鉄の純度は、従来の真空系を用いる方法のような高純度(例えば、3N以上)である必要はなく、99.5%程度の純度があれば十分であり、このため、原料コストも安価ですむ。

【0014】

[薄膜の製造装置]

図1(a)は、本発明の実施形態に用いる成膜装置1を示す概略図であり、この成膜装置1の左側が原料供給部3で、右側が成長部5に構成されている。40

原料供給部3は、窒素源ガス7、例えばアンモニアガスを供給する窒素源ガス供給路9、11が上部と下部に配設されており、これらの窒素源ガス供給路9、11にはキャリアガス(例えば、窒素ガス)21の供給路23、25が並設されている。そして、該キャリアガス供給路23、25の先端部27、29は、窒素源ガス供給路9、11の途中に連通しており、上部の窒素源ガス供給路9と下部の窒素源ガス供給路11とは、先端部において合流し成長部5に続いている。

【0015】

また、上部と下部の窒素源ガス供給路9、11との間には、更に、別のキャリアガス供給

50

路41, 43が上部と下部に配設されている。これらのキャリアガス供給路41, 43にも、例えば窒素ガス等のキャリアガス21が供給され、また、その先端部45, 47において合流して1本のキャリアガス供給路49に形成され、成長部5に続いている。なお、鉄源となる薄膜原料51は、前記下部側のキャリアガス供給路43内部に載置されており、前記キャリアガス21は、窒素源ガスや薄膜原料51の気化ガスを運搬し、かつ、これらの原料ガスを希釈する作用をも果たし、原料ガスの分圧を制御するために必要であり、これによって、重要な製造条件である原料の供給量を細かくコントロールすることができる。図1(a)の成膜装置1の上下方向及び左右方向は特に問題とならず、基板上で原料ガスが混合して反応すれば良い。

【0016】

10

このように、窒素源ガス供給路9, 11とキャリアガス供給路41, 43は、それぞれ2箇所ずつ設けられているため、窒素源ガス7及び薄膜原料51のガスを成長部5に多く供給することができ、窒化鉄の薄膜の成長速度を高めることができる。

さらに、前記成長部5は、右端側のキャリアガス供給路53から、窒素ガス等のキャリアガス55を供給すると共に、下部側に開口した排気口57から成膜装置1内部のガスを排気することができるよう構成されており、ロッド59の先端には、基板61が取り付けられている。前記キャリアガス供給路53から導入されるキャリアガス55には、反応のため成長部5の内部に滞留状態を作る作用と、排気口57に向けてガスを誘導する作用とを備えており、この成膜装置1内の全圧力は、ほぼ大気圧に保持されている。

【0017】

20

また、図1(b)は、図1(a)の成膜装置1内部における温度を示すグラフである。この温度は、成膜装置1の左右方向の位置に対応して表示されており、前記原料供給部3の温度は約150~350の範囲に保持することが好ましく、前記成長部5の温度は約450~700の範囲に保持することが好ましい。

なお、成膜に要する時間は、10~60分の範囲が好ましい。

【0018】

【実施例】

次いで、実施例を通じて、本発明を更に詳細に説明する。

図1(a)に示す成膜装置1を用いて、以下の表1に示す条件下でMgO(100)の基板61上にFe₄Nのエピタキシャル膜を生成した。この成膜装置1は、水平型の石英反応器であり、図1(b)に示すように、水平型の温度プロフィールを有している。図の左側に示した原料供給部3は、250の温度に保持され、図の右側に示した成長部5は、600に保持されている。なお、表1の「sccm」は、「standard cubic centimeter per minute」の略である。

30

【0019】

【表1】

Fe₄Nのエピタキシャル膜の成膜条件	
FeCl₃の供給ガス(N₂ガス:図1の符号21)の供給速度	25sccm
FeCl₃の希釈ガス(N₂ガス:図1の符号21)の供給速度	365sccm
NH₃の供給ガス(NH₃ガス:図1の符号7)の供給速度	10sccm
NH₃の希釈ガス(N₂ガス:図1の符号21)の供給速度	90sccm
NH₃の供給ガス(NH₃ガス:図1の符号7)の供給速度	10sccm
NH₃の希釈ガス(N₂ガス:図1の符号21)の供給速度	90sccm
NH₃の希釈ガス(N₂ガス:図1の符号55)の供給速度	250sccm
キャリアガス	N ₂ ガス
FeCl₃の温度	250°C
基板の温度	600°C
基板	MgO(100)
全圧力	1atm
成膜時間	1h

10

【0020】

前記成膜装置1の原料供給部3には、薄膜原料51のFeCl₃が図示しないソースポート内に収容されている。図1(b)に示すように、原料供給部3は250の高温に保持されているため、FeCl₃の一部が気化してFeCl₃ガスとなり、キャリアガス21である窒素ガスによって成長部5に運ばれる。また、窒素源ガス7であるアンモニアガスは窒素源ガス供給路9, 11から導入され、所定の分圧をもって、キャリアガス21である窒素ガスにより成長部5に供給される。

20

【0021】

成長部5は600に保持されているため、FeCl₃ガスとアンモニアガスとが反応して窒化鉄のガスが生成され、基板61であるMgO(100)の表面上に吸着されてエピタキシャル成長し、これによってエピタキシャル膜が生成された。この成膜を1時間行った結果、厚さが8μmの窒化鉄の薄膜63が得られた。

30

【0022】

この薄膜63をX線回析(XRD)した結果、図2に示すように、基板61であるMgO(200)とFe₄N(200)の鋭い回折ピークが確認されたので、成膜した薄膜63はFe₄Nのエピタキシャル膜であることが判明した。Fe₄Nのエピタキシャル膜は、これまでに作製された例がなく、本発明によって初めて可能になった。

生成されたFe₄Nの薄膜63の磁気的特性を測定してヒステリシス曲線を図3に示す。この図3に示すように、Fe₄Nの最大飽和磁化は182emu/g、保持力は300eであった。このヒステリシス曲線は、超常磁性的挙動を呈しているため、Fe₄N薄膜63が軟磁性材料、例えば磁気ヘッド等に有効であることを示している。

40

【0023】

さらに、Fe₄N薄膜の成長速度に対するFeCl₃の供給速度(線速度)の影響を図4に示した。この図4から判るように、FeCl₃の供給速度が100~400cm/minの範囲を外れるとFe₄N薄膜63の成長速度が著しく遅くなり、また、この成長速度の最大値は、約8μm/hであった。

【0024】**【発明の効果】**

本発明によれば、安価なコストで、大気圧中において窒化鉄のエピタキシャル膜を生成することができる。このエピタキシャル膜と基板との結晶不整合差が大きい場合であっても、基板上にバッファーレイ層を形成することにより、このバッファーレイ層の上に結晶性の良好なエピタキシャル膜を生成させることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【図1】本図のうち、(a)は本発明の実施形態に係る成膜装置を示す概念図であり、(b)は(a)の成膜装置の内部温度を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例で得られた薄膜をX線回折した結果を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例で得られた Fe_4N 薄膜の室温における磁気曲線を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例による Fe_4Cl_3 の供給速度に対する Fe_4N 薄膜の成長速度を示すグラフである。

【符号の説明】

1 成膜装置

3 原料供給部

5 成長部

7 室素源ガス

9, 11 室素源ガス供給路

21, 55 キャリアガス

23, 25, 41, 43, 49, 53, 55 キャリアガス供給路

27, 29, 45, 47 先端部

51 薄膜原料

59 ポット

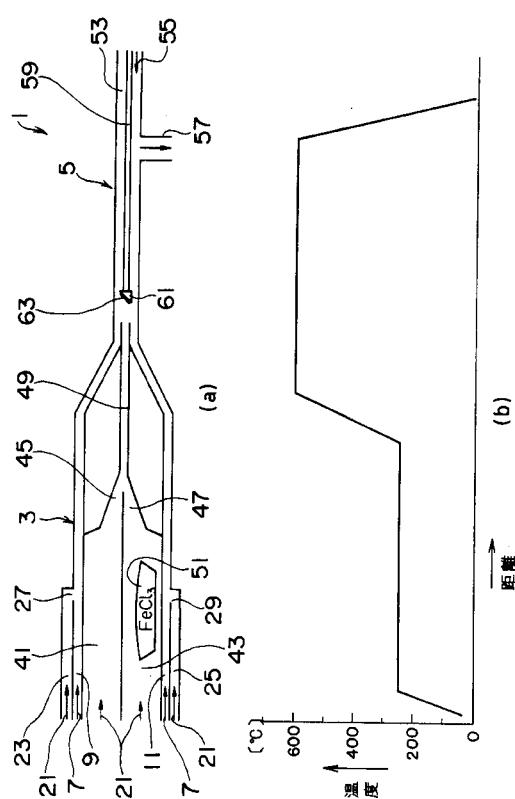
61 基板

63 薄膜

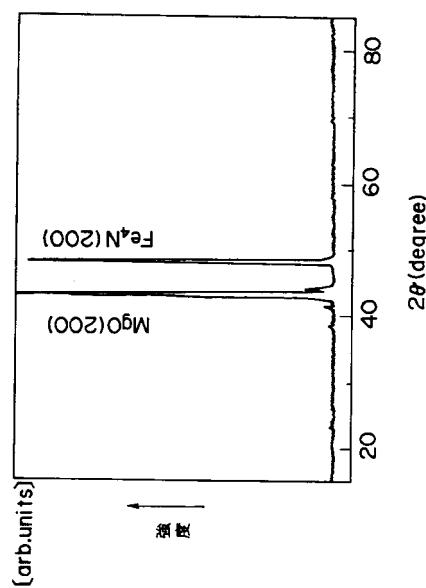
10

20

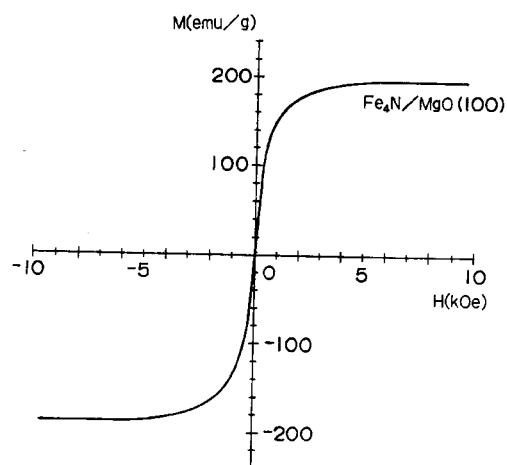
【図1】



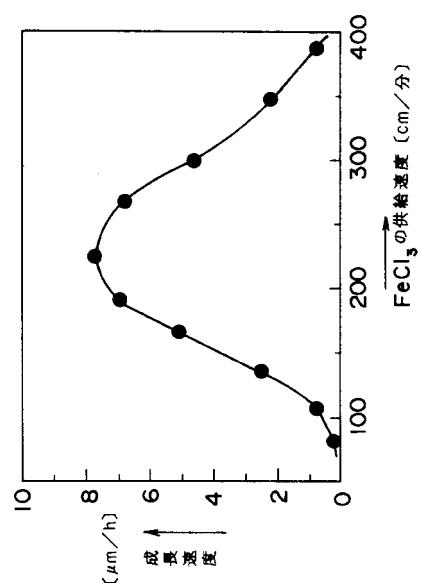
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 高遠
静岡県浜松市中沢町78-9-605

審査官 鮎沢 輝万

(56)参考文献 特開平02-030700 (JP, A)

M.A. BREWER et al., Epitaxial Fe₁₆N₂ films grown on Si(001) by reactive sputtering, Journal of Applied physics, 1996年, Vol.79, p.5321-5323

N. TAKAHASHI et al., Preparation of FeN thin films by chemical vapor deposition using a chloride source, Materials Letters, 2000年 3月, Vol.42, p.380-382

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00

C23C 16/34

G11B 5/31

H01F 10/18

H01F 41/22

Science Direct