

# プラズマを活用してのフェライト薄膜の低温製造技術

## Low temperature preparation of ferrite thin-films using ECR plasma

山本節夫・栗巢普揮・松浦 満

山口大学工学部, 宇部市常盤台 2-16-1 (〒755-8611)

Setsuo YAMAMOTO, Hiroki KURISU, Mitsuru MATSUURA

Faculty of Engineering, Yamaguchi Univ., 2-16-1, Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755-8611, JAPAN

E-mail: [yamamoto@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp](mailto:yamamoto@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp)

**要旨** 硬磁性を示すCo含有スピネル型フェライト薄膜の製造方法として、①「コンベンショナルな反応性スパッタ成膜+電子サイクロトロン共鳴 (ECR) マイクロ波酸素プラズマ照射による酸化」という2段階プロセスによる製造法、および、②反応性 ECRスパッタ成膜による1段階プロセスのみの製造法、という2種類の方法を提案した。いずれも従来法と比較してプロセス温度を格段に低温化できることが大きな特徴であり、特に後者の方法では室温でのフェライト製造も可能である。本提案法は軟磁性フェライト薄膜の製造にも応用できる。

### 1. はじめに

フェライトは永久磁石、磁気コア、磁気メディアなどの用途に広く大量に用いられている磁性材料である。電気抵抗率が高く高周波での用途に適することや、酸化物であるので化学的に安定で耐食性に優れること、特有のジャイロ磁気現象を用いて非可逆素子を実現できるなど、他の磁性材料では代替できない特徴を持つ材料である。

筆者らのグループではフェライト材料を電子デバイスに应用することを視野に入れて、特にドライプロセスによって低温でフェライト薄膜を製造するための技術開発を行ってきた。

一般にフェライトのような酸化物を作製する際に重要なことは、酸化物の酸素組成を厳密に制御することである。フェライトの結晶は、その結晶の不完全性などにより、金属元素と酸素の組成が簡単な整数比にならずに、不定比性を持つ。わずかな不定比性でもフェライトの物性は大きく変化してしまう。薄膜形成においてよく用いられるコンベンショナルなスパッタ法によってフェライト薄膜を作製しようとすると、成膜時における真空チャンバー内の導入酸素分圧は最大でも 0.1Pa 程度が限界であり (これ以上の圧力では、安定したグロー放電によるプラズマ生成が困難)、大気圧の酸素分圧と比較して非常に小さいために酸素欠損を生じやすく、高酸化状態にある酸化物を作製することは困難である。そこで一般には、基板温度を高くした状態でスパッタによる薄膜形成を行い、その後、高温で酸化処理を行い酸素の補充を行なうことが不可欠とされてきた。

本報告では、電子サイクロトロン共鳴現象 (Electron-Cyclotron-Resonance, 略して ECR という) を

利用して生成した非常に活性なプラズマをフェライト薄膜の作製に導入することを検討した結果、室温～150℃程度の低い温度で酸化の進んだ硬磁性フェライト薄膜を製造できる見通しを得たことについて述べる。

### 2. 硬磁性フェライト薄膜の構造と従来の製造方法

筆者らが研究開発を進めている硬磁性フェライト薄膜の構成と製造法 (従来法) を図 1 に示す<sup>1-10)</sup>。ガラスなどの基板上に、結晶配向を制御するための NiO 下地層 (NiO 下地層が不要な場合もある) を設け、その上に、Co を含有するスピネル構造の酸化鉄薄膜 (以下では  $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  と記述する) を堆積させた構成になっている。Co を添加するのは、高い抗磁力の源となる結晶磁気異方性を発現させるためであり、スピネル構造のフェライトを研究対象としたのは、バリウムフェライトなどと比較して結晶構造が単純で低温で製造しやすいと思えるからである。

このフェライト薄膜を製造するには、まず、Ar と  $\text{O}_2$  の混合ガス中で、Ni ターゲットを用いて反応性マグネトロンスパッタによって NiO 下地膜を成膜する。その際、NaCl 構造をとる NiO 膜の結晶配向は、成膜時の基板温度によって大きく変化する。垂直磁気異方性を発現させるには、基板温度を室温として NiO 膜を形成すればよい。この場合には、基板面に対し垂直方向に  $\langle 100 \rangle$  軸が強く配向した NiO 膜が得られる。その上に、200℃程度の基板温度で Fe と Co の合金ターゲットを用いてアルゴンと酸素の混合ガス中で反応性スパッタを実施し、 $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$  膜を成膜する。強く  $\langle 100 \rangle$  配向した NiO 膜上には、磁化容易軸である  $\langle 100 \rangle$  軸が膜面に垂直配向した  $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$  膜が形成される。これは、NiO、

CoO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 結晶中の酸素原子同士(O-O)の距離の差が  
いずれも 1.5%程度以内で、格子ミスマッチが小さく、良好  
なヘテロエピタキシャル成長をするためである。

ただし、CoO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>膜の状態での抗磁力は1,000 Oe以  
下であり、硬磁性の用途には抗磁力が小さすぎるため、そ  
の後に行なう酸化処理によって、1,000 Oe 以上の抗磁力を  
発現する Co- $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜へと変化させる。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 膜も  $\gamma$   
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜とともにスピネル型の結晶構造であるため、変態に  
おいて配向性の変化は生じない。酸化処理によって Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
から  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> へ変態したことは、X 折回折ピークの位置が高  
角側にシフトしたこと、および電気抵抗が 5 桁程度増加した  
ことから確認される。最終的に得られるフェライト薄膜は、 $\gamma$ -  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の固溶体からなっていると推定され、化  
学式では Co<sub>x</sub>Fe<sub>(8-2x)/3</sub>O<sub>4</sub> ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と表現されるべきもので  
あるが、以下では簡単のために、この膜を Co- $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と表  
記することにする。

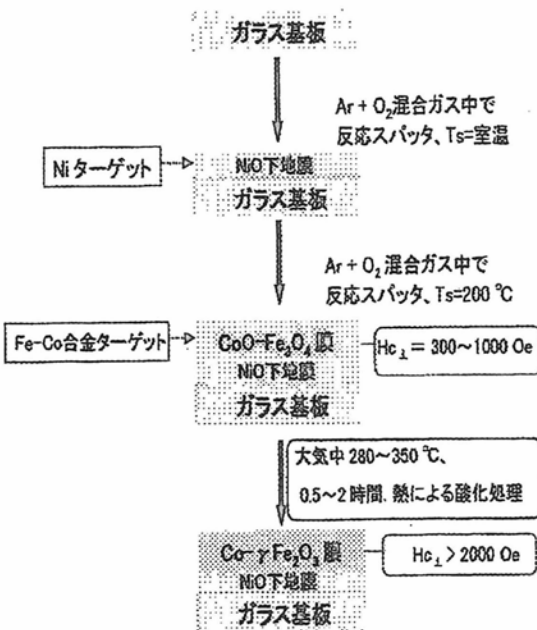


図 1 硬磁性フェライト薄膜の構造と製造法(従来法)

Co と Fe の組成比が  $0.08 < \text{Co}/\text{Fe} < 0.32$  の範囲で垂直  
磁気異方性が発現し、Co の含有率を増すほど膜面に垂直  
方向の抗磁力は高くなる。Co の含有量を変えることで、抗  
磁力を 700 Oe から 8,000 Oe もの極めて広い範囲にわたっ  
て制御できることを確認している。

面内に磁気異方性を持つ Co- $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO 薄膜を作  
製するには、Co- $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の磁化容易軸である<100>軸を  
面内方向に傾ければよく、そのためには<100>軸配向を弱  
めた NiO 膜を下地膜として用いればよい。

筆者らは、NiO 下地膜について、得られる膜の結晶配向  
が成膜時の基板温度( $T_s$ )によって大きく変化することを見  
出した。先に述べたように、室温で成膜すれば<100>軸が  
膜面に垂直に配向する。80°C程度の基板温度で作製した  
NiO 膜については、(200)面と(111)面からほぼ同程度の X  
線回折強度が得られていることから、ランダム配向するこ  
とがわかっている。基板温度を 200°Cまで上げて成膜すると、  
<111>軸が膜面に垂直に優先的に配向した NiO 膜が得ら  
れる。したがって、面内に磁気異方性をもつ Co- $\gamma$   
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO 薄膜の製造工程は基本的には前述した垂直磁  
気異方性をもつ Co- $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO と同じであるが、NiO 下  
地層をスパッタ成膜する際に、基板温度を高温(80°C以上、  
典型的な値としては 200°C程度)にしなければならない点が  
異なる。

### 3. フェライト薄膜の低温製造法-その1

#### (スパッタ薄膜形成+ECR 酸素プラズマでの酸化処理)

前述したように、高い抗磁力を得るには、NiO 下地層上  
に成膜した CoO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 膜をさらに酸化させて Co- $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
へと変態させる必要がある。筆者らは、当初この酸化処理を、  
大気中において 280~350°Cの温度で 0.5~2 時間程度保  
持する(以下ではこの方法を「大気中アニール」と呼ぶ)こ  
とによって行なっていた。筆者らはこれに代えて、酸素イオン  
を照射することによって酸化を行う方法(以下では「プラズ  
マ酸化法」と呼ぶ)を開発し、大幅なプロセス温度の低温化  
と酸化処理時間の短縮を実現した<sup>10-12)</sup>。

図 2 に、プラズマ酸化処理に使用する装置の概略を示  
す。プラズマ酸化を効果的に行うためには、活性化酸素イ  
オンを大量に生成し、これをサンプルに効果的に照射する  
ことがポイントとなる。筆者らは、高活性で高密度なプラズ  
マの生成が可能な電子サイクロトロン共鳴(ECR)を用いた  
プラズマ発生源を使用している。

電子サイクロトロン共鳴によるプラズマ生成の原理を図 3  
に示す。磁場(B)のもとでは電子は磁力線に巻きつくよう  
に回転運動をする。この回転運動の周波数( $f=eB/2\pi m$ , こ  
こで e, m はそれぞれ電子の電荷と質量)と一致したマイクロ  
波を供給すると、電子はマイクロ波から共鳴的にエネルギー  
を受け、高エネルギー状態となり、アルゴン  
原子との衝突確率が増大し、低ガス圧のもとでも電離度の  
高い高密度のプラズマ生成が可能となる。生成されたプラ  
ズマは非常に活性である。通常、マイクロ波としては工業割  
り当て周波数である 2.45GHzの周波数が用いられ、ECR共  
鳴を起こすために 875 G の磁場が組み合わせられる。

ECR 現象によって生成された酸素イオンは、負の電圧(-

150V 程度)を印加した引き出し電極によって処理室へと引きだされ、処理室内で  $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$  膜に照射される。酸化処理の対象である  $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$  膜の電気伝導は良くないので、酸素イオンの照射によってサンプルがチャージアップし、その結果、サンプルへの酸素イオンの到達が阻害される恐れがある。そこで、ニュートライザを使用してサンプル近傍に熱電子を放出し、サンプルのチャージアップを防止している。また、酸素のイオン化を促進するための工夫として、これまで材料製造プロセスには応用されたことがほとんどなかった He によるペニング電離効果<sup>13-16)</sup>を利用している。

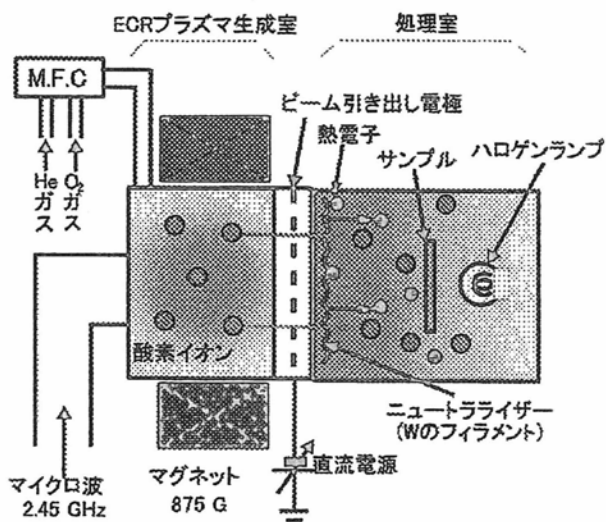


図2 ECRマイクロ波プラズマによる酸化処理装置の構造

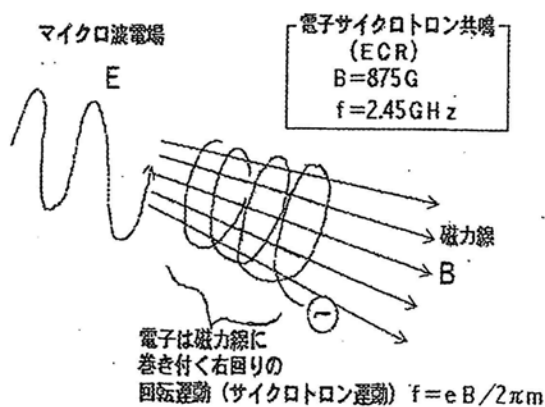


図3 電子サイクロトロン共鳴(ECR)の原理

酸素プラズマをわずか 10 秒ほどの短時間照射しただけで、 $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$  膜は  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に変態し、図 4 に示すように、2,000 Oe を超える抗磁力が得られる。電気抵抗値についても図 5 に示すように 5 桁ほど増加する。酸化処理の際の基板温度については、大気中アニール法の場合には最低でも 200 °C 近くまで昇温する必要があった。ところがこの

プラズマ酸化の場合には、150°C 程度の基板温度でも十分に酸化処理ができる。

プラズマ酸化処理で作製された  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  薄膜メディアは、大気中熱酸化法の場合と同じ結晶構造、磁気特性を示すことを確認している。

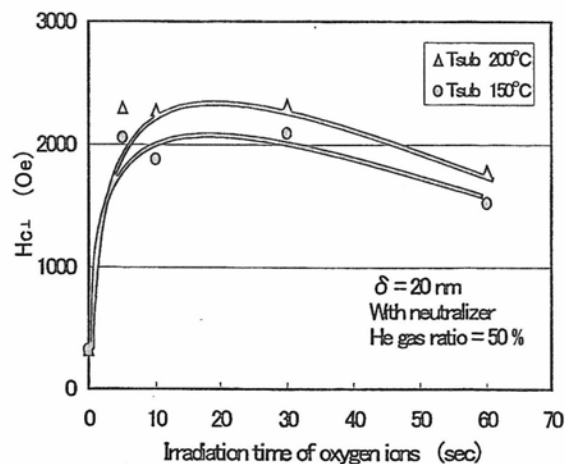


図4 抗磁力の ECR 酸素プラズマ照射時間依存性

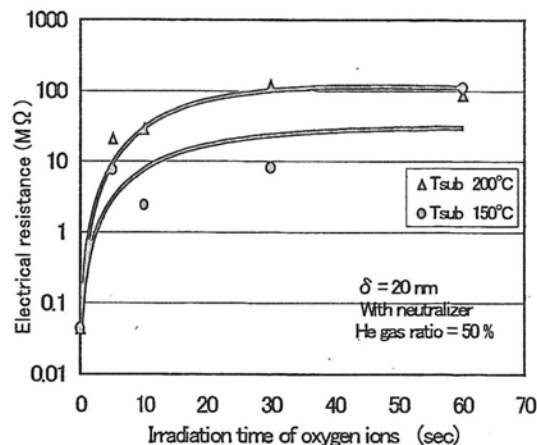


図5 電気抵抗の ECR 酸素プラズマ照射時間依存

#### 4. フェライト薄膜の低温製造法-その2 (反応性 ECR スパッタ法による製造)

先述したように ECR によって生成した酸素プラズマと He によるペニング電離作用を併用したプラズマ酸化処理に変更することによって、酸化処理温度を 150°C 程度にまで下げ、処理時間を 10 秒～数分へと大幅に短縮することができる。

しかしながら、フェライト薄膜の生産性の向上および製造コストの低減という点から、さらに製造プロセスを簡素化することが望ましい。もし、1 段階のプロセス(薄膜形成プロセスのみ)によって、しかも 100°C 以下のプロセス温度で高い抗

磁力を有するフェライトを作製することができれば、有機基板等も使用できるなど応用範囲が格段に広がる。それを実現する製造方法として、高活性なプラズマを生成できる電子サイクロトロン共鳴 (ECR) マイクロ波プラズマを用いた反応性スパッタ法を導入した。

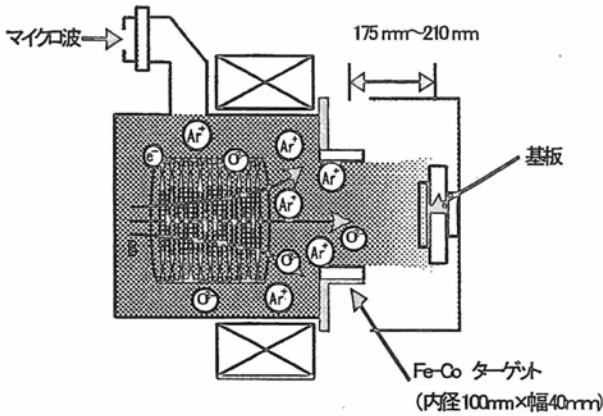


図6 ECRスパッタ装置の構造

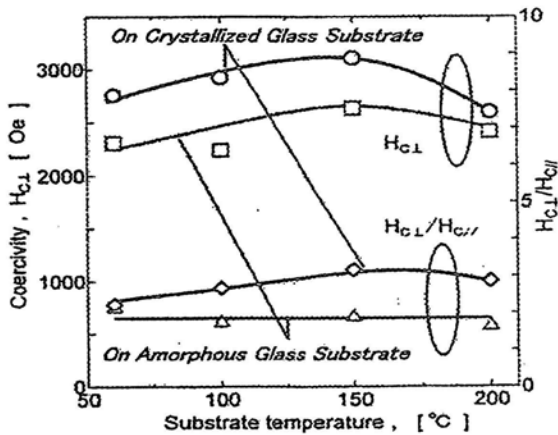


図7 抗磁力の基板温度依存性 (膜厚 70nm)

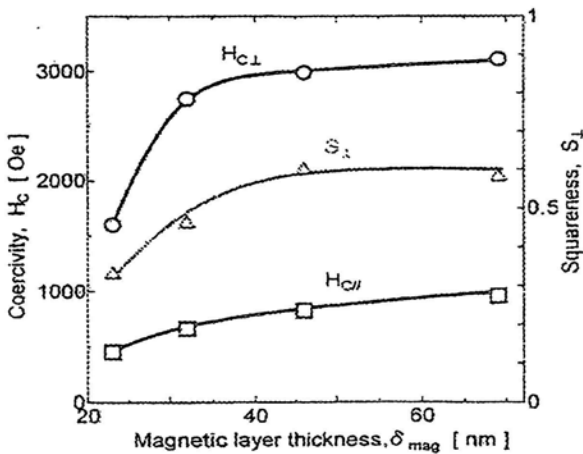


図8 抗磁力および垂直方向角型比のフェライト層厚み依存性

使用したマイクロ波垂直導入型 ECR スパッタ装置の構造を図6に示す。ターゲットとしては、円筒型の Fe-Co 合金ターゲット (Co の含有量は 6 at.%) を用いた。スパッタガスとしては Ar と O<sub>2</sub> 混合ガスを使用し、反応性スパッタを行った。薄膜形成後には、酸化処理は一切行わなかった。

図7に反応性 ECR スパッタ法で作製した Co 含フェライト薄膜 (厚み 70nm) の磁気特性の基板温度依存性を示す。基板として非晶質ガラス基板と結晶化ガラス基板を用いた。非晶質ガラス基板よりも結晶化ガラス基板を用いた方が、高い抗磁力が実現できた。基板温度を 150°C としたときに最も高い抗磁力を示し、基板温度を 65°C (基板を加熱しない状態で作製) まで下げても 2700 Oe 程度の高い垂直方向抗磁力が得られた (結晶化ガラス基板を使用した場合)。

従来の製造方法において 2000 Oe 程度の高い抗磁力を示す酸化鉄薄膜を得るにはスパッタ時の基板温度を低くても 200°C 以上にする必要があったのに比べると、本法を用いることによって大幅な低温化が実現できたといえる。これには ECR によって生成したプラズマが非常に活性であることが効いている。

図8には、基板温度を 150°C として作製した Co 含有酸化鉄薄膜の磁気特性の膜厚依存性を示す。垂直方向抗磁力は膜厚が 70nm のときに最大値 3110 Oe を示した。膜厚を 30nm まで減少させても 2700 Oe 程度の高い抗磁力が得られた。このことは、基板の上に、薄膜の成長初期段階から結晶配向の良好なフェライト薄膜が形成できていることを示している。

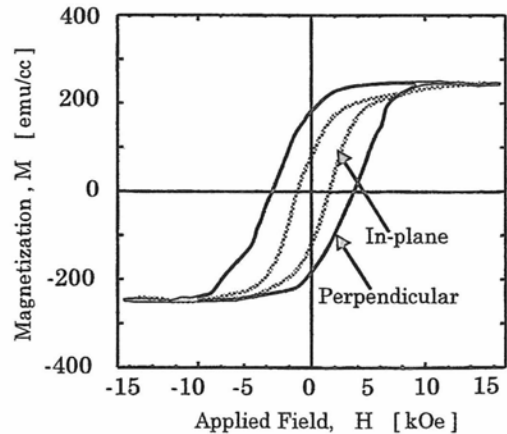


図9 反応性 ECR スパッタ法で作製した Co 含有フェライト薄膜の M-H ループ

図9に反応性 ECR スパッタ法で作製した Co 含有フェライト薄膜 (厚み 40nm) の典型的な M-H ループを示す。垂直方向抗磁力は 3200 Oe 以上、垂直方向角型比が 0.82、飽和磁化が 238 emu/cc であり、良好な硬磁性を示すフェライト薄膜が得られている。Co 含有量を増せば、抗磁力を

10,000 Oe近くまで増すことも可能である。

低温成膜が可能なECRスパッタ法によるフェライト薄膜製造の特徴として、表面性の良いことが上げられる。「コンベンショナルスパッタ成膜+大気中アニール」の2段階法でガラス基板上に作製した Co 含有フェライト薄膜(厚み 70nm)では表面粗さ(Ra)が 0.7~1.2 nm 程度であるのに対して、反応性 ECR スパッタ法で作製した薄膜では Ra が 0.2~0.4 nm 程度と、非常に良好な表面性が実現される。

また筆者らは、反応性 ECR スパッタ法によって、ポリイミドや PET のような有機樹脂基板上にもフェライト薄膜を形成することにも成功している。

## 5. おわりに

一般に、フェライトなど、化学反応利用して材料を製造する場合には、どうしても製造プロセスが複雑になりがちであるし、また高いプロセス温度が不可欠であった。これに対して筆者らは硬磁性を示す Co 含有フェライト薄膜の製造方法として、①「コンベンショナルな反応性スパッタ成膜+ECR 酸素プラズマ照射による酸化」という2段階プロセスによる製造法、および、②反応性 ECR スパッタ成膜による1段階プロセスのみの製造法、という2種類の方法を提案した。いずれも従来法と比較してプロセス温度を格段に低温化できることが大きな特徴であり、特に後者(②)の方法では室温での製造も可能である。なお、本論文では、硬磁性フェライトの製造についてのみ述べたが、本提案法は軟磁性フェライト薄膜の製造にも応用できる。

このようにドライプロセスによるフェライト薄膜の低温製造法が見出されたことによって、フェライト薄膜の生産性が大幅に向上することはもちろんのこと、磁性材料と半導体材料を融合させた MMIC など、新規の電子デバイスの実現も夢で無くなった。

## 参考文献

- 1) K. Tamari, T. Doi and N. Horiishi: Appl. phys. Lett., 63, 3227 (1993).
- 2) 土井, 田万里: 日本応用磁気学会誌, 20, 73 (1996).
- 3) 安藤, 山本, 栗巢, 松浦, 土井, 田万里: 日本応用磁気学会誌, 20, 137 (1996).
- 4) S. Yamamoto, T. Andou, H. Kurisu, M. Matsuura, T. Doi, K. Tamari: J. Appl. Phys., 79 (8), 4884 (1996).
- 5) T. Doi, K. Tamari, Y. Kakihara, S. Yamamoto, H. Kurisu, M. Matsuura: J. Magn. Soc. Jpn., 21 (S2), 57 (1997).
- 6) S. Yamamoto, T. Andou, N. Kanamaru, T. Nakamura, H. Kurisu, M. Matsuura, T. Doi and K. Tamari: J. Magn. Soc. Jpn., 21 (S2), 51 (1997).
- 7) S. Yamamoto, N. Kanamaru, T. Nakamura, H. Kurisu, M. Matsuura, T. Doi, K. Tamari: J. Magn. Soc. Jpn., 21 (S2), 51 (1997).
- 8) T. Doi, K. Tamari, T. Andou, S. Yamamoto, H. Kurisu, M. Matsuura: J. Magn. Soc. Jpn., 21 (S2), 57 (1997).
- 9) S. Yamamoto, T. Andou, H. Kurisu, M. Matsuura, T. Doi, K. Tamari: J. Magn. Soc. Jpn., 22 (S1), 113 (1998).
- 10) 山本, 山時, 栗巢, 松浦, 香嶋, 中田, 柿原, 土井, 田万里: 日本応用磁気学会誌, 22, S3, 21 (1998).
- 11) 山本, 山時, 栗巢, 松浦, 中田, 柿原, 土井, 田万里: 日本応用磁気学会誌, 24, 1021 (1999).
- 12) 山本, 栗巢, 松浦, 土井, 田万里: 日本応用磁気学会誌, 23, 1739 (1999).
- 13) J. S. Chang, R. M. Hobson, 市川幸美, 金田輝男: 電離気体の原子・分子過程, 東京電気大学出版局 (1982).
- 14) 小沼光晴: プラズマと成膜の基礎, 日刊工業社(1986).
- 15) 藤井隆満, 小柳 剛, 諸藤康治, 松原寛衛: 日本応用磁気学会誌, 17, 351 (1993).
- 16) 藤井隆満, 諸藤康治, 小柳 剛, 鹿嶋徹哉, 松原寛衛, 真空, 36, 344 (1993).

## 著者プロフィール

山本節夫 やまもと せつお

昭 55 東北大学理学部物理学科卒, 昭 60 東北大学大学院工学研究科博士後期3年の課程修了(応用物理学専攻), 同年 東北大学電気通信研究所助手, 平 4 山口大学工学部助教授, 現在に至る。

専門 磁気記録・磁性材料(工博)

栗巢普揮 くりす ひろき

昭 62 奈良教育大学(物理)卒, 平成 5 大阪市立大学大学院理学研究科博士課程単位取得退学(物理学専攻), 同年 山口大学工学部助手, 現在に至る。

専門 物性物理学 (工博)

松浦 満 まつうら みつる

昭 45 東北大学大学院理学研究科博士課程修了(物理学専攻), 同年 カナダ・ウオーターロー大学, カナダ国立研究所を経て, 昭 50 山口大学工学部助教授, 昭 56 同大学教授, 現在に至る。