ICP フラッシュ蒸着法による Ni-Zn フェライト薄膜の合成

桜井 修・熊谷一正・木枝暢夫*・小倉 篤**・篠崎和夫・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

*湘南工科大学材料工学科, 251 神奈川県藤沢市辻堂西海岸 1-1-25

**小倉研究室, 248 神奈川県鎌倉市雪の下 2-14-30

Preparation of Ni-Zn Ferrite Thin Films by ICP Flash Evaporation Method

Osamu SAKURAI, Kazumasa KUMAGAI, Nobuo KIEDA*, Atsushi OGURA**,
Kazuo SHINOZAKI and Nobuyasu MIZUTANIDepartment of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152*Department of Material Science and Ceramics, Shonan Institute of Technology,
1-1-25, Tsujido-Nishikaigan, Fujisawa-shi, Kanagawa 251

**Ogura Laboratory, 2-14-30, Yukinoshita, Kamakura-shi, Kanagawa 248

[Received May 24, 1993; Accepted September 14, 1993]

Ni-Zn ferrite thin films were prepared on fused silica plates by an inductively coupled plasma (ICP) flash evaporation method using ultrasonically atomized aqueous solutions of corresponding metal ions in the reduced Ar gas of 30 kPa. All the films consisted same-size columnar particles and the particle size increased from 0.1 to 0.5 μm in diameter with deposition time. The growth rate of the films was about 2.9 $\mu\text{m}/\text{h}$. In this method, the metal composition agreed with that of the starting solution. Therefore, the ICP flash evaporation method using the mists of aqueous solutions was more advantageous to control the composition of complex metal oxide films than the method using the mixed oxide powders.

Key-words: Flash evaporation, Inductively coupled plasma, Ni-Zn ferrite thin film, Ultrasonic atomization, Film's composition

1. 緒 言

熱プラズマの5000°C以上に及ぶ超高温を利用して固体や液体を一瞬にして気体状分子や原子に変え, これらの分子や原子を成膜に利用しようとする方法がプラズマフラッシュ蒸着法である^{1)~3)}. この方法はCVD法やスパッタ法と比べると, 膜原料の選択に対する制約が少ないことや装置が簡単であるなどの特徴がある. 特に原料に無機塩の水溶液を用いることができるため原料溶液の調製が容易であり, ほとんどの氧化物薄膜の成膜に応用することができる. またあらかじめ膜と同一組成の化合物粉末を準備する必要もないために連続的な組成制御が容易であり多成分化への応用に最適な方法である. これまでに無機塩の水溶液を原料としてZrO₂, Cr₂O₃, LaCrO₃あるいはY系氧化物超伝導体などの薄膜の合成例が報告されている^{2)~4)}. しかしこれらは単純な組成の化合物薄膜を合成しただけで, 膜の微構造や広い範囲での組成の制御性については検討されていない.

そこで本研究においては組成の複雑な多成分系酸化物固

溶体の薄膜について, 広い範囲での組成制御性や微構造を検討し均一で緻密な膜の最適成条件を確立することを目的とした.

2. 実 験

2.1 成膜装置

実験装置の概略図を図1に示した. トーチやチャンバー部分は著者らがこれまでに固体粉末を原料としてAl₂O₃, ZrO₂, BaTiO₃などの成膜に用いた¹⁾ICPフラッシュ蒸着装置と同じもので原料の供給部分だけが異なる.

原料溶液の霧化には振動周波数が1.7 MHzの超音波霧化器を用い, 平均液滴径約4 μm のミストを発生させた. 本研究の成膜装置はシステム全体を減圧にするため, 原料

Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for ICP flash evaporation using ultrasonic atomizer.

溶液は密閉した底部の厚みの薄いガラス製三角フラスコに入れ、超音波振動はフラスコの外部から間接的に伝えた。原料溶液のミストは Ar のキャリアガスによって石英ガラス製のノズルを通して熱プラズマ中へ送られる。

2.2 原料溶液と成膜条件

原料溶液には、Fe（和光純薬工業製，純度99.9%），ZnO（和光純薬工業製，純度99.9%），Ni（添川理化学製，純度99.999%）をそれぞれ別々に硝酸（和光純薬工業製，特級）に溶解し，蒸留水を用いて所定の濃度に希釈した。更にそれぞれの正確な溶液濃度は ICP 発光分析で測定して求めた。これらの溶液を種々組み合わせて所定の組成と濃度の溶液を調製した。膜の合成は従来の固体粉末を用いた成膜条件¹⁾や予備実験を参考にして表 1 に示した成膜条件で行った。

Table 1. Synthesis conditions of the films.

Parameter	Condition	
Total flow rate	30	SLM
Plasma gas via ①		
Argon	12-13	SLM
Oxygen	2.0	SLM
Axial gas via ②		
Argon	9.7	SLM
Nitrogen	0.3	SLM
Sheath gas via ③		
Argon	5.6	SLM
Carrier gas		
Argon	0.1	SLM
Distance from torch to substrate	12	cm
Pressure in chamber	30	kPa
Substrate	Silica glass	
Concentration of raw solution	0.33	mol/l
Evaporated time	10-40	min
R.F. power	~8.0	kW
Temperature of substrate	~700-1200 °C	

2.3 薄膜の評価方法

合成した薄膜は走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製，JSM-T200）によって表面と破断面を観察し，相の同定には粉末 X 線回折装置（Philips 製，PW1840）を用いた。膜表面の粒径は SEM で200~300個の粒を測定し，その平均値を求めた。また膜の組成は濃 HNO₃ 溶液中で約 5 時間煮沸して膜を完全に溶解し，ICP 発光分析計（セイコー電子工業製，SPS-1500VR）を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 Ni-Zn フェライト薄膜の合成

原料溶液中に含まれる Fe, Ni, Zn の原子比を Fe : Ni : Zn = 2 : X : 1 - X とし X = 0, 0.2, 0.33, 0.5, 0.67, 0.8, 1.0 の組成に調製し，表 1 に示した合成条件で成膜を行った。X = 0, 0.5, 1.0 の組成の原料溶液を20分間蒸着して得た膜の表面と破断面の SEM 写真を図 2 に示した。膜の微構造は組成により大きな差異はなく，どの膜の表面も直径が約 0.2 μm の比較的均一な大きさの粒状の凹凸が面全体に広がっている。固体粉末を原料にした場合にしばしば観察された巨大な独立した粒子¹⁾は見られなかった。また図 2 の (a), (b), (c) の破断面はいずれの膜も基板直上から柱状に成長した粒子からなっている。このことは原料が液体や固体のまま基板へ到達したのではなく一度気体となって基板上に到達し，成長に関与していることを示している²⁾。

組成 X = 1 の原料溶液を用いて蒸着時間を 10, 20, 40 分間と変えて合成した Ni フェライト膜の SEM 写真を図 3 に示した。いずれの膜も柱状粒子からなっているが，蒸着時間により膜厚だけでなく膜表面の粒径もかなり違うことが分かる。図 4 のように膜厚は蒸着時間とほぼ比例して増大し，成膜速度は約 2.9 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。また図 5 のように膜の表面にある粒子の粒径も蒸着時間に比例して大きくなった。この原因については，①個々の粒子に成長速度の差があって，この差が時間とともに大きくなって成長の早

Fig. 2. SEM photographs of surface and fracture surface of (a) NiFe₂O₄, (b) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ and (c) ZnFe₂O₄ films on silica substrates.

Fig. 3. SEM photographs of surface and fracture surface of NiFe_2O_4 films after (a) 40, (b) 20 and (c) 10 min deposition.

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 4. Relation between deposition time and thickness of NiFe_2O_4 films.

Fig. 5. Relation between deposition time and grain size of NiFe_2O_4 films.

Fig. 6. Relation between Ni content in raw solutions and in films.

い粒子が遅い粒子を取り込んで粒径が大きくなることや、②成膜中の膜は約 700°C 以上の高温にさらされるために厚み方向の成長とともに粒子同士でも焼結が起こり粒成長することが考えられる。粒子の成長が①の場合では膜中の粒子の数が膜厚の増加とともに減少するため逆円錐状の粒子が成長し、また②の場合には膜中の粒子の焼結が膜内で均一に起こり、焼結の際に基板と平行方向の収縮は基板によって制限されているために柱状粒子が成長し、粒子間に大きな気孔が生成するものと考えられる。蒸着時間が10分程度の短い膜の破断面には基板の近傍で膜表面より小さな微粒子が比較的多く見られることから蒸着初期では①の理由により粒子の選択的な成長が進んでいることが考えられる。また蒸着時間が20分以上になると柱状粒子の直径が基板近傍でも表面付近でもほぼ同じになっていることから、粒子同士の焼結によって粒径が大きくなるものと考えられる。このような成膜時の焼結による粒子成長はKagawaら²⁾の合成した島状組織を持った ZrO_2 膜の成膜でもあり、成膜時の基板温度が高いほど、あるいは成膜時間が長くなるほど顕著に表れている。ICPフラッシュ蒸着法では基板がプラズマ炎に直接さらされるために膜温度が高くなりやすく、緻密な膜を作るためには基板温度を比

較的低く保って短時間に成膜する必要がある。また逆に蒸着時間を長くすることにより無数の開気孔を含む多孔質膜を作ることできる。

3.2 組成制御

$\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Zn}=2:X:1-X$ で $X=0, 0.2, 0.33, 0.5, 0.67, 0.8, 1.0$ の7種の組成の原料溶液から成膜した薄膜の組成を調べた。図6にスピネル構造のAサイトに入るNiとZnの割合を原料溶液と膜について示した。膜中の組成は原料溶液と比べるとNiの割合がわずかに減少する傾向があるが、ほぼ原料溶液と一致している。図7はスピネルのAサイトに入るNiとZnとBサイトに入るFeの割合の

Fig. 7. Dependence of Fe content in films on Ni content in raw solutions.

関係を示した。膜中に含まれる Fe の割合は Ni や Zn の組成にかかわらずほぼ一定である。図中の実線は原料溶液中の Fe の割合を示したもので膜中には原料溶液の組成がそのまま反映していることを示している。

これらの結果は、原料と気相の組成が同一で、更に気相と膜の組成も同一であることを示唆している。前者は瞬時にガス化されることから、達成されやすいが、後者は必ずしもすべての場合に成立するとは限らない。本実験ではこのような考察の余地は残されているが、組成の複雑な固溶体膜を合成する場合でも膜と同一組成の水溶液を用いるだけで試行錯誤なしに容易に目的の膜を合成できる可能性があることを示していると考えることができる。

3.3 薄膜の構成相

組成が $\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Zn}=2:X:1-X$ で $X=0, 0.33, 0.5, 0.67, 1.0$ の 5 種類の原料溶液を用いて成膜した薄膜の X 線回折パターンを図 8 に示す。成膜した蒸着膜はすべて無配向であった。生成膜はいずれの組成でも単相であり、固溶体の両端組成の原料からはそれぞれ NiFe_2O_4 と ZnFe_2O_4 の膜が生成した。また原料溶液の組成によらずピークの半価幅もほぼ一定であることから、膜内の組成変動は小さく変動幅も組成に依存しないことが分かる。膜の組成と格子定数の関係を図 9 に示した。また図中には JCPDS から引用した ZnFe_2O_4 , $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$, NiFe_2O_4 の格子定数の値⁶⁾も示した。格子定数は組成とともに直線的に変化しており、全組成領域で固溶反応が完結していることを示している。JCPDS データと本実験の結果とは必ずしも一致していないが、固溶体中の Ni の割合の増加に伴って格子定

Fig. 8. XRD patterns of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2$ films; (a) $X=0$, (b) $X=0.33$, (c) $X=0.5$, (d) $X=0.67$ and (e) $X=1.0$.

Fig. 9. Lattice constants of Ni-Zn ferrite solid solution films. ○ showed this study and □ showed JCPDS data.

数が小さくなる傾向はよく一致している。

Ni-Zn フェライトを成分元素の酸化物粉末を用いた固相反応で合成する際には、 700°C 以上から Zn フェライトが先に生成しこれに Ni が固溶するがこの反応は 1000°C 以下では容易に完結しないことが知られている⁵⁾。しかし ICP フラッシュ蒸着法では原料が一瞬のうちに 5000°C 以上の高温の原子あるいは分子に分解されると同時に混合されて基板上へ到達して急冷されることから、固相反応では均一な組成の固溶体が得にくい Ni-Zn フェライトでも容易に生成するものと考えられる。

4. まとめ

本研究では ICP フラッシュ蒸着法により石英基板上に種々の組成の Ni-Zn フェライトの成膜を行い以下の結果を得た。

- (1) スピネル型フェライトである Ni-Zn フェライトの比較的緻密で均一な微構造の薄膜を得た。
- (2) 膜はすべて無配向であった。
- (3) 成膜時間と膜厚及び成膜時間と膜の粒径の間に比例関係があり時間とともに大きくなった。
- (4) ICP フラッシュ蒸着法により成膜した膜の組成は原料溶液の組成とほぼ一致しており、目的に応じた原料溶液を調製することにより、比較的容易に所定の組成の膜を得られることが分かった。

(日本セラミックス協会1993年年会発表)

謝 辞 本研究を行うに当たり(財)サウンド技術振興財団の御援助を頂きました。ICP 発光分析は本学研究協力課共通施設で行いました。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 木枝暢夫, 田中雄介, 小倉 篤, 篠崎和夫, 水谷惟恭, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 564-68 (1993).
- 2) M. Kagawa, H. Komatsu and Y. Syono, *Adv. Ceram.*, 24, 951-57 (1988).
- 3) M. Suzuki, M. Kagawa, Y. Syono and T. Hirai, *J. Cryst. Growth*, 99, 611-15 (1990).
- 4) K. Terashima, K. Eguchi, T. Yoshida, K. Akashi, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 1274-76 (1988).
- 5) H. Kedesdy and A. Tauber, *J. Metals*, 9, 1140 (1957).
- 6) JCPDS data, No. 10-325, No. 8-234, No. 22-1012 (1992).