総 説

スパッタ法・めっき法によるフェライト薄膜の堆積技術と構造・物性の比較

北本 仁孝, 中川 茂樹, 阿部 正紀, 直江 正彦

東京工業大学工学部電子物理工学科, 〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1

Microstructure and Magnetic Properties of Ferrite Thin Films Prepared by Sputtering and Plating

Yoshitaka Kitamoto, Shigeki Nakagawa, Masanori Abe and Masahiko Naoe

Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552.

Received October 22, 1999

SYNOPSIS

The present paper describes synthesis techniques of ferrite thin films by the facing-targets sputtering and the ferrite-plating methods. The difference in microstructure, crystallinity and magnetic properties of the ferrite films deposited by the two deposition methods is caused by the difference in energy which atoms and ions have in order to migrate on and around substrates. Co-M ferrite films ($M=\text{Zn, Ni}$) deposited by the two methods for magnetic recording media were investigated. Since the sputtered atoms have higher migration energy than the plating ions, the sputter-deposited Co-Zn ferrite films exhibited closely packed finer microstructure, better crystallinity, and higher mechanical strength. Co-Ni ferrite-plated films had excellent perpendicular magnetic anisotropy though the microstructure must be improved to apply to the magnetic recording media. The ferrite plating has the advantages in coating micrometer-size particles used as magnetically separable carriers such as for medical applications because it is a wet process.

KEY WORDS

ferrite thin film, facing targets sputtering, ferrite plating, magnetic recording medium, ferrite-coated particle

1 緒 言

フェライトは金属や合金の磁性体と異なり、化学的安定性、機械的強度に優れるばかりでなく、電気的に絶縁体であるために高周波デバイスへの応用にも適している。また、鉄を主成分としているため、他の強磁性体と比較して安価な磁気製品が数多く市場に出回っているが、これらのほとんどはバルクであり、フェライトを薄膜として応用したデバイスという観点から見ると、その優れた特性にもかかわらず応用例は極めて少ない。これは、結晶性、磁気特性に優れた薄膜の形成が困難である上に、その作製には高温が必要とされるといった不利のためであると考えられる。本稿では、このような作製上の欠点を克服するフェライト薄膜作製法として、対向ターゲット式スパッタ法とフェライトめっき法とをとりあげ、それぞれの手法の特長を述べるとともに、磁気記録媒体への応用を目指したCoフェライト膜について両者の方法で作製した膜の構造、磁気特性について述べる。さらに、めっき法では作製困難なマグネトプラムバイト型Ba(BaM)フェライト薄膜形成の対向ターゲット式スパッタ法による低温化と、め

っき法の特長を生かしたポリマー超微粒子へのフェライト・コートについても述べる。

2 対向ターゲット式スパッタ法

スパッタ法による薄膜形成において常に重要とされる点は、プラズマや高エネルギー粒子の衝撃による膜の損傷を防ぐことである。基板がターゲットと向かい合うように配置された2極スパッタ法だけでなく、磁界によりプラズマの広がりを抑えているマグネトロンスパッタ法においても γ 電子や高速粒子の膜への衝突によるダメージは避けることが困難である。特に、磁性体ターゲットを用いたマグネトロンスパッタ法の場合にはターゲット表面への漏れ磁束が弱くなるために、プラズマの閉じ込めが不十分になるからである。

一方、Fig.1に示す対向ターゲット式スパッタ法¹⁾では、2枚のターゲットを対向させ、ターゲットの背面の周辺部にのみ磁石を取付け、ターゲット面に垂直な磁界を印加する。そのため、磁性体ターゲットであっても γ 電子を両ターゲット間に閉じ込めることができ、動作ガスのイオン化を促進するため、

高密度のプラズマがターゲット間に拘束され、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrの動作ガス圧力でも安定な放電が可能であると同時に、低印加電圧で高効率のスパッタが可能なので、高堆積速度を実現することができる。また、基板はターゲットの周囲に配置されているため、 γ 電子やガスイオンなどの高エネルギー粒子の基板・膜面への衝撃を抑制することができる。

その結果として、結晶性の高い薄膜を得ることができるとともに、組成ずれが起きないためフェライト膜作製において重要な組成制御が容易に行えるようになった。フェライトでは酸素イオンの面心立方格子の隙間にFeなどの金属イオンが入るため、その配列状態や組成は膜の磁気特性に強く影響を与える。そのため、プラズマによる膜面衝撃のない対向ターゲット式スパッタ法では、結晶性が高く、組成ずれのない、優れた磁気特性を有するフェライト薄膜の作製が可能である。

微細構造の面でも動作ガス圧力を 10^{-4} Torr 台以下にすることが可能なので、スパッタ原子の平均自由行程がターゲットから基板までの距離よりも長くなり、ガスやイオンと衝突することなくスパッタされたときのエネルギーをそのまま維持して基板に到達する。それにより、基板上での原子のマイグレーションが十分に行えるために、破断面に柱状構造などが観察されない緻密で平滑な膜が形成される。これがスパッタ法の、特に対向ターゲット式スパッタ法の特長であり、膜作製にかかわる原子に高いエネルギーを供給することができるというスパッタ法の特長を十分に引き出した手法であるといえる。そのため、磁気ディスク・ヘッドなどのナノ構造を要求するデバイスへの応用が期待される。

3 フェライトめっき法

フェライトめっきでは、種々の組成のスピネル型酸化物薄膜を 100°C 以下の水溶液中で直接、結晶質膜として得ることができる。そのため、プラスチック等の有機物を含め、耐熱性のない物質をも基板として用いることができるので、結晶化のため数 100°C 以上の高温での基板加熱を必要とするドライプロセス (LPE, CVD, スパッタ, 熱分解, プラズマ溶射等) では作製できない新しいデバイスを作製できる方法として注目されている。また、ウェットプロセスであるため、チュー

Fig.1 Schematic diagram of facing targets sputtering system.

ブの内壁や複雑な凹凸を持った物体、超微粒子の表面を均一にフェライト膜でコーティングできるだけでなく、水溶液中で作製されるため水や有機物との親和性が良く、電気化学的、生物・医学的応用に対して有利であるという特長を持つ。さらに、薄膜作製のために高真空・高温を必要としないので製造設備への投資を軽減することができるだけでなく、製造段階で消費・排出されるエネルギーが少ないため環境に優しいソフト・プロセスという特徴を有する。

フェライト生成反応は次のとおりである²⁾。Fig.2に示すように、金属イオンの吸着席となるOH基、COOH基などが表面に出ている基板を、2価鉄イオン Fe^{2+} 及びその他の金属イオン M^{n+} を含む反応液 ($\text{pH}=5 \sim 11$, 温度 $T=60 \sim 100^\circ\text{C}$) 中に浸すと、これらのイオンが吸着される。次に、亜硝酸イオン (NO_2^-)、空気 (O_2)、陽極電流 (e^-) などの酸化剤によって $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化反応を行うと、スピネル ($(\text{Fe}, \text{M})_3\text{O}_4$) 生成反応が起こる。この「吸着→酸化→スピネル生成」というプロセスが繰り返され、スピネル膜が成長していく。基板としては、表面にOH基を有し反応液に対して安定であれば良く、 SiO_2 , Al_2O_3 , ガラスなどの酸化物およびセルロースやプラスチックなどの有機物を用いることができる。反応液には Fe^{2+} およびその他の金属イオンの塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの水溶液を用いる。酸化液には、現在行っているほとんどの方法では亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) を溶解させた水を用い、これにpH調整剤として酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) あるいはアンモニアを加え、酸化剤として用いている。また、この反応の特徴はフェライト生成の原材料として Fe^{3+} を用いるのではなく、 Fe^{2+} を用いて Fe^{3+} に酸化する反応をともなうことである。

膜生成にかかわるエネルギーという観点からスパッタ法と比較すると、フェライトめっき法は 100°C 以下で行われることから、イオンや粒子のマイグレーションにかかわるエネルギーは低い。そのため、めっき膜の破断面をSEMにより観察すると、真空蒸着膜や高い動作ガス圧力の条件下でのスパッタ膜のように明瞭な柱状構造が観察されている。この点がマイクロ・ナノ磁気デバイスへの応用に障害となっている。

フェライトめっきでは種々の方法が研究されてきたが、2つの方法を紹介する。まず、Fig.3に示す「スピンスプレー法」³⁾では、反応液と酸化液を回転する基板上にスプレーすることにより、大面積 (例: 8インチ径) の基板上に均一に製膜できる。また、Fig.4の「超音波励起法」⁴⁾は、強力超音波を反応水

Fig.2 Principle of ferrite plating.

溶液に直接印加することにより通常では起こらない化学反応や物理反応を可能にする超音波化学(ソノケミストリー)という手法を応用したもので、これにより膜の構造的、磁気的特性を大幅に改善することができた。

4 磁気記録媒体用 Co フェライト薄膜

高保磁力を有する Co フェライト膜は、その化学的安定性・機械的耐久性から、より低浮上を実現する高密度磁気ディスク媒体としての応用が期待されている。対向ターゲット式スパッタ法では化学量論組成の CoFe_2O_4 膜のほかに $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 膜あるいは $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 膜^{5,6,7}が、フェライトめっき法では $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 膜あるいはそれに Ni を微量添加した膜^{8,9}が研究されている。ガラス基板上に形成したスパッタ膜、めっき膜の違いを表面の形態、結晶性、磁気特性の観点から述べる。

Fig.5 に示したのは、(a), (b) が $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の Co-Zn フェライト・スパッタ膜の、(c) が $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の Co-Ni フェライトめっき膜の表面 AFM 像である。スパッタ膜とめっき膜とで添加イオンが異なるが、これが表面状態の違いの原因になっているのではなく、スパッタ膜とめっき膜との本質的な相違によるものと考えている。スパッタ膜では基板温度が 400°C になると結晶粒子の過度の成長のために平均表面粗さ R_a は 4.0nm となるが、基板温度が 80°C と低い場合には 1.0nm と基板表面と

ほぼ同等の値を示した。基板温度が高い場合の粒子の異常成長を除けば、スパッタ膜は本質的に (a) に示した超平滑な表面となる。一方、(c) に示しためっき膜の場合には最適の条件で作製した場合でも R_a が 3.0nm と、スパッタ膜と比較して表面平滑性は劣る。これは膜表面で観察された粒子の寸法およびそのばらつきに起因するところが多い。(a), (b) においては粒子までは見ることはできないが、(c) のめっき膜については粒子寸法が $40 \sim 50\text{nm}$ であり、中には 100nm 程度のももある。スパッタ膜では同程度の膜厚の場合、粒子寸法がめっき膜より小さく、かつ 100nm といった大きな粒子は観察されない。このような粒子構造の相違は、基板上での原子、イオンのマイグレーションの活性度に起因すると考えられる。すなわち、スパッタ法ではさきに述べたように高いエネルギーを持ったスパッタ原子が基板に到達するため、十分にマイグレーションすることができ、最適なサイトに埋め込まれて膜

Fig.3 Schematic diagram of spin-spray ferrite-plating apparatus.

Fig.4 Schematic diagram of ultrasound-enhanced ferrite-plating apparatus.

(a) Sputter-deposited Co-Zn ferrite film
Substrate temperature: 80°C

(b) Sputter-deposited Co-Zn ferrite film
Substrate temperature: 400°C

(c) Ferrite-plated Co-Ni ferrite film
Substrate temperature: 90°C

Fig.5 AFM images of (a), (b) sputter-deposited Co-Zn ferrite films and (c) ferrite-plated Co-Ni ferrite film.

を構成していくことができる。このため、各粒子は均一に成長していくことができる。一方、めっき法ではそのエネルギーが低いために基板付近でのイオンの動きが少なく、特定の粒子が大きく成長し始めるとその他の部分では影になる陰影効果により、その成長を抑制することができない。

X線回折によって評価した結晶性に関しては、Co-Znフェライト・スパッタ膜の場合、基板温度が400から80°Cに下がるにつれて、優先配向面が(311)から(111)に変化したように特定の結晶面が配向する傾向にあるのに対し、Co-Niフェライトめっき膜では(311)、(111)、(110)面からの回折ピークが見られ、特定の結晶面が配向しているわけではなかった。スパッタ法では十分なマイグレーションにより原子が最適なサイトに埋め込まれていくために、比較的特定の結晶面が配向するのであると考えられる。ただし、優先配向面は、その結晶面により表面エネルギーが異なるため、基板温度や動作ガス圧力により変化する。めっき膜の場合、スピンスプレー法では比較的優先配向面が現れやすいが、超音波励起法など水溶液中で膜が成長する他の方法では多くの結晶面からの回折ピークが現れる傾向にある。これは膜成長が必ずしも基板表面だけで

起こっているのではなく、水中で生成したフェライト粒子も膜中に取込まれているからであると考えられる。

磁気特性に関しては、条件を最適化することによって磁気記録媒体としては十分な3kOe以上の保磁力が得られている。しかし、Fig.6に示すように、垂直方向、面内方向のMHループを見ると、(a)のCo-Znフェライト・スパッタ膜では等方的な、(b)のCo-Niフェライトめっき膜では垂直異方性のある膜となっており、スピンの配向という点では大きく異なる。これをFig.7に示したメスbauer・スペクトルから解析する。完全な面内配向膜では6本のピークの面積比は左から3:4:1:1:4:3, 垂直配向膜では3:0:1:1:0:3, 等方的な膜で3:2:1:

(a) Sputter-deposited Co-Zn ferrite film
Substrate temperature: 80°C

(b) Ferrite-plated Co-Ni ferrite film
Substrate temperature: 90°C

Fig.6 MH loops of (a) sputter-deposited Co-Zn ferrite film and (b) ferrite-plated Co-Ni ferrite film.

(a) Sputter-deposited Co-Zn ferrite films

(b) Ferrite-plated Co ferrite and Ni ferrite films

Fig.7 Mössbauer spectra of (a-1), (a-2) sputter-deposited Co-Zn ferrite films, (b-1) ferrite-plated Co ferrite film, and (b-2) ferrite-plated Ni ferrite film.

1:2:3となる。Co-Znフェライト・スパッタ膜では(a-1)の80°Cで作製した(111)配向膜でやや垂直に近く、(a-2)の400°Cで作製した(311)配向膜でやや面内に近い配向をしているが、(b-1)に示したCoフェライトめっき膜ほど特徴的ではなく、スパッタ膜はいずれも等方的な配向に近い。めっき膜では参考のために示した(b-2)のNiフェライト膜がほぼ面内配向であり、Coフェライト膜はピーク面積比が2.8:0.2:1.0:1.0:0.2:2.8とほぼ垂直配向していることがわかる。この結果はFig.6に示したMHループの結果とよく一致する。Co-Znフェライトスパッタ膜では結晶磁気異方性から磁化容易軸が垂直方向から傾いており等方的な磁気配向を示すと考えることができる。Coフェライトめっき膜の場合は、結晶磁気異方性から垂直異方性の起源を説明することは困難であり、応力に誘起された垂直磁気異方性であると考えている。

飽和磁化 $4\pi M_s$ に関しては、スパッタ膜が2.5~5kGであるのに対し、めっき膜が3.6~6kGと大きく、バルクのCoフェライトの値に近い。これはめっき膜が $4\pi M_s$ の大きな Fe_3O_4 (6kG)を含んでいることにも起因するが、スパッタ膜で $4\pi M_s$ が低いものの中には非磁性相が含まれていることも考えられる。また、スピネル構造中のA, Bサイトに適正に金属イオンが配置されていないこともその一因として考えられる。その他の研究例でもレーザーアブレーション法でNi-Znフェライト膜の $4\pi M_s$ がバルク値よりも小さいことが報告されており¹⁰⁾、ドライプロセスにおける典型例ともいえる。

このように、スパッタ膜では表面形態、結晶性に加え、機械的耐久性に優れるといった特長があるが、今後さらに必要度の増す垂直磁気記録媒体への応用という観点ではめっき膜はすぐれた磁気特性を常温・常圧で実現できるメリットを有している。

5 BaM フェライト薄膜形成の低温化

マグネトプラムバイト型Ba(BaM)フェライトはスピネル型フェライトと比較して複雑な結晶構造を有しているため、厳密なプロセス制御、結晶化に500°Cを超える高温が必要とされることから、結晶粒子の微細化が困難であるなど記録媒体への応用のためには解決すべき課題が多い。めっき法では、Baフェライト薄膜の形成が試みられているものの¹¹⁾、結晶化のために800°C以上での熱処理が必要で、かつ結晶性もスパッタ膜に劣る。一方、スパッタ法では、RF2極方式などの場合、原子半径の大きなBaに十分な運動エネルギーを与えることができない、あるいは膜がプラズマや高エネルギー粒子の衝撃を受けるために、Ba原子が膜に取込まれにくく組成ずれを起こすなどの問題点があった。しかし、対向ターゲット式スパッタ法では、本質的にプラズマフリーであり、Arよりも大きなXeガスを混合したスパッタで、Ba原子にも十分な運動エネルギーを与えることができたことにより、従来より低い基板温度475°Cで4.7kGとバルク並みの $4\pi M_s$ 、2kOe以上の保磁力を有し、微細な結晶粒子からなる平坦な表面の薄膜の形成に成功した¹²⁾。

6 ポリマー微粒子へのフェライト・コート

膜の微細構造や機械的強度については、高いエネルギーを原子やイオンに与えることのできるスパッタ法に劣る点が多いものの、微粒子や複雑な形状の物体への製膜の場合にはウエットプロセスであるフェライトめっき法でなければ行うことは困難である。フェライトをコートしたポリマー微小球(直径0.25~4.5 μm)は免疫反応を利用した医療診断用磁性微粒子としてすでに実用化されているが¹³⁾、Fig.8(b)に示したように連続膜にならず島状になっているものが存在する。そこで、19.5kHz、600Wの強力超音波を水溶液中に直接印加する超音波励起法により、Fig.8(a)に示した連続膜のフェライト・コーティングに成功した⁹⁾。強力超音波が誘導した膜構造の改善は、イオンのマイグレーションを活性化したこと、微粒子の攪拌効果によるものと考えられる。さらに、酸化液を改良することによって、結晶粒子を微細化し、コーティング厚が50nm程度でも連続膜を得ることができ、現行製品より水中での分散性や磁気分離特性を向上させることができた¹⁴⁾。

7 ま と め

フェライト薄膜堆積技術として、対向ターゲット式スパッタ法とフェライトめっき法とを取上げ、基板上あるいは基板付近での原子やイオンのマイグレーションのエネルギーという観点から比較し、膜の微細構造、結晶性、磁気特性の違いについて述べた。対向ターゲット式スパッタ法ではプラズマフリーの環境でかつ低動作ガス圧力での安定放電が可能であるので、基板上で十分にマイグレーションするだけのエネルギーを持った原子が最適なサイトに埋め込まれるように膜が成長し、かつプラズマの衝撃により壊されることがないため、表面平滑性、結晶性、機械的強度に優れた緻密な膜が得られる。そのため、磁気記録などマイクロ・ナノ磁気デバイスへの応用が期待される。一方、フェライトめっき法は100°C以下のプロセスであるため、金属イオンがマイグレーションするためのエネルギーが十分でなく、膜構造や機械的強度の面ではスパッタ法に劣る。しかし、耐熱性のない基板や特に微粒子へのコーティングは、ウエットプロセスであるめっき法

Fig.8 SEM photographs of ferrite-coated polymer particles prepared (a) with and (b) without ultrasound enhancement.

でなければ困難な分野であり, プラスチックシートにコーティングしたフレキシブルな磁気デバイスや磁性微粒子デバイスの開発が期待されるとともに, 製膜のために消費されるエネルギーが少ないことが今後の環境対策に寄与すること大であると考えられる。

文 献

- 1) 直江正彦: "磁性薄膜 I", 日本応用磁気学会誌, 23(1999) 1752-1758.
- 2) 阿部正紀: "フェライト膜の水溶液中作製とその応用", 日本応用磁気学会誌, 22(1998)1225-1232.
- 3) M.Abe, Y.Tamura, et al.: "Plating of ferrite films on 8" disc at 70°C by spray-spin-coating method," IEEE Trans. Magn., 23 (1987)3432-3434.
- 4) M.Abe, Y.Kitamoto, et al.: "Ultrasound Enhanced Ferrite Plating: Bringing Breakthrough in Ferrite Coating Synthesized from Aqueous Solution", IEEE Trans. Magn., 33(1997)3649-3651.
- 5) N.Matsushita, et al.: "Preparation of Co Ferrite Thin Films with Large Perpendicular and In-Plane Coercivities by Facing Targets Sputtering", IEEE Trans. Magn., 28(1992)3108-3110.
- 6) N.Matsushita, et al.: "Preparation of Co-Zn Ferrite Films at Low Substrate Temperature by Plasma-free DC Sputtering...", J. Appl. Phys., 75(1994)5975-5977.
- 7) N.Matsushita, et al.: "Control of Crystallographic and Magnetic Characteristics in Co-Zn Ferrite Sputtered Films", J. Magn. Magn. Mater., 140-144(1995)2085-2086.
- 8) Y.Kitamoto, et al.: "Co Ferrite Films with Excellent Perpendicular Magnetic Anisotropy and High Coercivity Deposited at Low Temperature", J. Appl. Phys., 85(1999)4708-4710.
- 9) 張福春, 北本仁孝, 阿部正紀: "Co フェライト薄膜における Ni の添加効果", 粉体粉末冶金協会 平成 11 年度春季大会, (1999)142.
- 10) 三上寛祐他: "レーザーアブレーション法による NiZn フェライト薄膜", 日本応用磁気学会誌, 20(1996)329-332.
- 11) 宮崎暁, 北本仁孝, 阿部正紀: "高 pH 領域でのめっきによる Ba フェライト薄膜", 粉体粉末冶金協会 平成 11 年度秋季大会, (1999)228.
- 12) K.Noma, et al.: "Ba Ferrite Films with Large Saturation Magnetization and High Coercivity Prepared by Low Temperature Sputter Deposition", J. Appl. Phys., 79(1996)5970-5972.
- 13) S.Nagahata, et al.: "Ferrite-Coated Polymer Microspheres Prepared by Ferrite Plating for Immunoassay", Proceedings of The Sixth International Conference on Ferrites, (1992)279-282.
- 14) M.Ojima, F.Shirasaki, Y.Kitamoto, et al.: "Ultrasound Enhanced Ferrite Plating of Polymer Microspheres for Magnetic Cellular Segregation", IEEE Trans. Magn., 35(1999)4118-4120.