研 究

下地膜を用いずに作製したc軸配向Baフェライト薄膜の薄層化および生成機構

小湊 淳志, 柿崎 浩一, 平塚 信之

埼玉大学大学院理工学研究科, 〒338-8570 さいたま市下大久保 255.

Decreasing Film Thickness and Formation Mechanism of c-axis Oriented Ba-Ferrite Thin Films without Underlayer

Atsushi Kominato, Koichi Kakizaki and Nobuyuki Hiratsuka

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Saitama 338-8570.

Received October 4, 2002

SYNOPSIS

The c-axis oriented Ba-ferrite thin films without underlayer were prepared, and their magnetic properties and crystal structures were investigated. Ba-ferrite thin films were deposited on fused quartz substrates, which were kept at room temperature, using rf diode magnetron sputtering apparatus. Two kinds of Ba-ferrite target disks were used; one was Fe/Ba ratio of 6.5 and another was that of 16. The films with a thickness of 20 nm were deposited by using the target with Fe/Ba ratio of 16, and then annealed at 800°C for 5 hrs in air. They were not crystallized, but the films deposited by using the target with Fe/Ba ratio of 6.5 and then annealed at 800°C for 5 hrs in air were crystallized. Thus using target with Fe/Ba ratio of 6.5 is found to be useful for reduction of thickness. Moreover, the c-axis of Ba-ferrite films was oriented perpendicular to the film surface that was caused by the effect of {111} oriented Fe_3O_4 formed at interface between film and substrate. It was confirmed that the {111} oriented Fe_3O_4 was formed because of diffusion of Ba ions to the substrate.

KEY WORDS

Ba-ferrite, thin film, c-axis orientation, rf magnetron sputtering

1 緒 言

情報ストレージ技術の急速な進展にともない、コンピュータの外部記憶装置であるHDDの記録密度は年率100%以上の伸び率を示し、高記録密度化が進行している。そのため、従来の面内記録方式よりも高記録密度化に有利な垂直磁気記録方式が提案されている^{1,2)}。この方式ではディスク面に対して垂直方向に磁化容易軸をもつ媒体が必要となるためc軸を磁化容易軸とし、c軸方向に強い結晶磁気異方性をもち、化学的、物理的にも安定であるBaフェライト薄膜が多く研究されている^{3,4)}。このBaフェライトをc軸配向させるためにはPt, ZnOおよびAlNなどの配向制御用下地膜が有効であるとされているが、高温で熱処理するため、下地膜の拡散による磁気特性の劣化が懸念される⁵⁻⁷⁾。また、垂直磁気記録方式では、記録分解能の向上のため記録層の薄膜化が必要となるが、薄層化にともなう結晶性の低下が問題となる。この原因には、堆積時にBaイオンが深さ方向に均一に堆積しないこと、および熱処理によってBaイオンが基板側に拡散し、基板との界面

でBaイオン不足になることが考えられる⁸⁾。

そこで本研究では、Baイオンを深さ方向に均一に堆積させることを目的としてBa過剰なターゲットを用い、下地膜のないBaフェライト薄膜を作製するとともに薄層化についても実験した。また、成膜条件を調べることで下地膜を用いなくてもc軸配向する膜が得られたため、その膜生成メカニズムについても検討したので報告する。

2 実験方法

成膜にはr.f.マグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲットにはFe/Ba比が16のFe過剰組成のBaフェライト焼結体円板上に組成調整用の BaFe_2O_4 焼結体チップを載せたもの、およびFe/Ba比が6.5のFe不足組成のBaフェライト焼結体円板上に組成調整用の Fe_2O_3 焼結体チップを載せたものを用いた。チャンバー内を 2.5×10^{-6} Torr以下に排気した後、Arガス圧を10 mTorr一定とし、熔融石英ガラス基板上に、膜の組成が化学量論組成($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)となるように成膜した。成膜の際、基板加熱は行わず、投入電力は 4.4 W/cm^2 、膜厚は20~60 nmと

した。成膜後、大気中 800°C で 5 時間熱処理を行った。

作製した膜の結晶構造は Cu-K α ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$) を用いた X 線回折法 (XRD) により解析した。膜の磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用い、最大印加磁場 20 kOe を膜面に対して垂直に印加して測定した。また、膜の組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDS) により定量した。膜厚は触針式表面粗さ計を用いて測定した。

3 実験結果および考察

最初に、Fe/Ba 比が 16 の円板上に BaFe₂O₄ チップを載せたターゲットを用いて薄層化の要求に応えるために膜厚を薄くすることを試みた。Fig.1 は、膜厚 t が 20 ~ 50 nm の膜の X 線回折図および Ba フェライト相の c 軸分散角 ($\Delta\theta_{50}$) を示す。 $\Delta\theta_{50}$ は Ba フェライト膜の (008) 面におけるロッキングカーブの半値幅のことであり、その値が小さいほど c 軸配向度が高いことになる。膜厚が 25 ~ 50 nm の膜では、六方晶 Ba フェライト相の (006), (008), (0014) 面からの回折線のみが見られ、六方晶の c 軸が膜面に対して垂直方向に配向した膜となる。 $\Delta\theta_{50}$ は、膜厚が 25 ~ 50 nm のすべての膜で約 6° と小さな値であることから、これらの膜は c 軸配向性が良好であると判断される。しかし、膜厚が 20 nm の膜では、Ba フェライト相の回折線は見られない。したがって、膜厚が減少するとともに結晶化しにくくなる傾向を示し、このことが薄層化の際に問題となる。

Fig.1 X-ray diffraction patterns and $\Delta\theta_{50}$ of Ba ferrite films with various thicknesses annealed at 800°C for 5 hrs in air.

Fig.2 は、これらの膜の磁化値の膜厚依存性を示す。磁化値は、膜厚が 50 nm の膜において最大値 286 emu/cm³ となり、膜厚 30 nm までは徐々に低下する。しかし、膜厚が 25 nm の膜の磁化値は 160 emu/cm³ と急激に減少し、20 nm の膜では強磁性を示さない。これは、膜厚の減少にともない、Ba フェライト相の結晶性が低下し、それによって磁化値が減少したものと考えられる。

Fig.3 は、膜面に対して垂直方向に測定した角型比および保磁力の膜厚依存性を示す。なお、角型比は反磁界補正後の値である。角型比は膜厚が 30 ~ 50 nm の膜では約 0.9 で高い値

Fig.2 Film thickness dependence of magnetization of Ba ferrite films annealed at 800°C for 5 hrs in air.

Fig.3 Film thickness dependence of squareness and coercivity measured at perpendicular to the film surface of Ba ferrite films annealed at 800°C for 5 hrs in air.

となるが、膜厚が25 nmの膜では、0.68と大きく低下する。一方、保磁力は膜厚の減少とともに低下する傾向を示す。これは、膜厚が薄くなるほど六方晶構造を十分に形成できないことによると考えられる。

次に、Fe/Ba比が16のターゲットで作製したBaフェライト薄膜は、基板との界面でBaイオン不足になっていると考えられるので、各膜厚における組成を調べた。Fig.4は、Fe/Ba比の膜厚依存性を示す。膜厚が25～50 nmの膜では、ほぼ一定となるが、膜厚25 nm以下の膜ではBaイオンが急激に減少する傾向を示す。

そこで、Baイオン不足を補うとともに深さ方向に均一に堆積させるために、Fe/Ba比が6.5のBaフェライト焼結体円板ターゲットを用い、その上に組成調整用のFe₂O₃焼結体チップを載せることで膜を作製した。

Fig.5は、Fe/Ba比が6.5のターゲットを用いて作製した膜のFe/Ba比の膜厚依存性を示す。組成はすべての膜厚でほぼ一定となり、25 nm以下の膜においてもBaイオンが減少する傾向を示さない。

Fig.6は、膜厚が20～50 nmの膜のX線回折図およびBaフェライト相のc軸分散角($\Delta\theta_{50}$)を示す。膜厚が25～50 nmの膜では、六方晶Baフェライト相の(006), (008), (0014)面からの回折線のみが見られ、六方晶のc軸が膜面に対して垂直方向に配向した膜となる。膜厚が20 nmの膜では、Fe/Ba比が16のターゲットで作製した膜とは異なり、Baフェライト相が結晶化しており、(006), (008), (0014)面からの回折線が認められる。さらに、この膜ではFe₃O₄の(333)面からの回折線も認められる。このようにBa過剰なターゲットを用いることで、膜厚が20 nmにおいてもBaフェライト相が結晶化する。これはBaイオンが深さ方向にほぼ均一に堆積したためと考えられる。

Fig.4 Film thickness dependence of Fe/Ba ratio of Ba ferrite films deposited using a target with Fe/Ba ratio of 16.

方、 $\Delta\theta_{50}$ は、膜厚が25～40 nmの膜では約6°でほぼ一定であるが、膜厚が20 nmの膜では7.7°と若干増加する。

Fig.5 Film thickness dependence of Fe/Ba ratio of Ba ferrite films deposited using a target with Fe/Ba ratio of 6.5.

Fig.6 X-ray diffraction patterns and $\Delta\theta_{50}$ of Ba ferrite films with various thicknesses annealed at 800 °C for 5 hrs in air.

Fig.7は、これらの膜の磁化値の膜厚依存性を示す。膜厚が25～50nmの膜の磁化値は、約350emu/cm³で一定であるが、膜厚が20nmの膜では157emu/cm³と急激に低下する。これは、生成したBaフェライト相の結晶性の良否に依存するものと考えられる。また、Fe/Ba比が16のターゲットで作製した膜と比較すると22%以上磁化値が向上した。これはX線回折および組成の膜厚依存性の結果から、Fe/Ba比が16のターゲットを用いた膜では、基板との界面に生成するFe₃O₄相あるいは非晶質な部分が厚く、X線回折では観測できないほど微結晶状態のFe₃O₄相しか生成していないのに対して、Fe/Ba比が6.5のターゲットを用いた膜では基板との界面で生成するFe₃O₄相あるいは非晶質な部分の厚みが低減され、Fe₃O₄相もある程度結晶化したことによると考えられる。

Fig.8は、膜面に対して垂直に測定した角型比および保磁力の膜厚依存性を示す。なお、角型比は反磁界補正後の値である。角型比はc軸配向度が良好な膜厚30nmの膜で最大値0.9となる。一方、保磁力は膜厚の減少に伴って低下する傾向を示す。これは、膜厚が薄い膜ほど六方晶構造を十分に形成できないことによると考えられる。

以上の結果より、Fe/Ba比が16のターゲットで作製した膜とは異なり、Fe/Ba比が6.5のターゲットを用いることで膜厚が20nmの膜においてもBaフェライト相の結晶化が確認された。また、膜厚が25nmにおいても良好な磁気特性が得られたことから、この手法はBaフェライト薄膜の薄層化に有効であると考えられる。

上述のBaフェライト薄膜は、配向制御用の下地膜を用いなくともc軸配向する。そこでその原因を探るために、Fe/Ba比が6.5のターゲットを用いて膜厚が60nmの膜を作製し、大気中800℃で5時間熱処理を行った後、Arガスによるスパッタ

Fig.7 Thickness dependence of magnetization of Ba ferrite films annealed at 800℃ for 5 hrs in air.

エッチングを行い、膜厚方向の結晶相および組成の変化を調べた。膜は複数枚用意し、所定の膜厚になるまで6nm/min.の速度でエッチングした。

Fig.9は、膜厚が10～50nmまでエッチングした膜のX線回

Fig.8 Thickness dependence of the squareness and coercivity measured at perpendicular to the film surface of Ba ferrite films annealed at 800℃ for 5 hrs in air.

Fig.9 X-ray diffraction patterns of Ba ferrite films annealed at 800℃ for 5 hrs in air and then etched to various thickness.

Fig.10 Fe/Ba ratio of Ba ferrite films annealed at 800°C for 5 hrs in air and then etched to various thickness.

折図を示す。膜がエッチングされるに従い、Baフェライト相の結晶性が低下し、膜厚を10nmまでエッチングした膜においては非晶質である。このことから、基板との界面に存在する中間層の厚みは10nm程度と考えられる。

Fig.10は、これらの膜のFe/Ba比をEDSにより定量分析した結果を示す。なお、EDSの深さ方向の測定範囲は数 μm であるため、基板側に拡散したFeイオンおよびBaイオンまで検出してしまう。膜および基板中に存在するFeイオン量およびBaイオン量を測定して全体量とした。膜だけの組成を調べるためにFe/Ba比は、

$$\frac{\text{Fe}}{\text{Ba}} = \frac{(\text{膜と基板中のFeの原子量}) - (\text{基板中のFeの原子量})}{(\text{膜と基板中のBaの原子量}) - (\text{基板中のBaの原子量})}$$

から算出した。膜厚5nmまでエッチングした膜では、Fe/Ba比は12でほぼ一定であるが、それ以下の領域ではBaイオンが急激に減少する傾向を示す。このことから、Baイオンが基板側により多く拡散し、基板との界面にFeイオン過剰な層が生成すると考えられる。

次に、薄膜の生成機構について検討した。Baフェライト薄膜と基板との界面では、熱処理によってBaイオンが基板側に拡散するためBaイオン不足になる。そのため、Baフェライト薄膜と基板との界面には、FeO、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4 相などが生成する可能性がある。ここで、前述のように膜厚の薄い膜では Fe_3O_4 相の生成が確認された(Fig.6)。そこで、Baフェライト相の{001}面および Fe_3O_4 相の{111}面の酸素原子間距

離からミスフィットを計算した結果、ミスフィットは0.8%と非常に小さい。このことから、まず基板との界面で Fe_3O_4 相の最密面である{111}面が生成し、Baイオンがそこに固溶することでBaフェライト相がエピタキシャル的に成長したものと考えられる。

4 ま と め

r.f.マグネトロンスパッタ法により、配向制御用の下地膜を用いずにc軸配向Baフェライト薄膜を作製し、その結晶構造、結晶配向性および磁気特性を検討したところ、以下の結果が得られた。

- (1) Ba過剰なターゲットを用いることで、膜厚が20nmの膜においてもBaフェライト相が結晶化し、薄層化に有効であった。
- (2) Ba過剰なターゲットを用いて作製した膜では、基板との界面に生成する非晶質層の厚みが減少し、 Fe_3O_4 相が結晶化するためにBaフェライト膜の結晶性が向上し、磁気特性が向上した。
- (3) Fe_3O_4 相の{111}面が基板との界面に生成し、その上にBaフェライト相がエピタキシャル的に成長するため、配向制御用の下地膜を用いなくてもc軸配向した。

文 献

- 1) S.Iwasaki and Y.Nakamura: "AN ANALYSIS FOR THE MAGNETIZATION MODE FOR...", IEEE Trans. Magn., MAG-13(1977)1272-1277.
- 2) S.Yamamoto, Y.Nakamura and S.Iwasaki: "EXTREMELY HIGH BIT DENSITY RECORDING WITH...", IEEE Trans. Magn., 23(1987)2070-2072.
- 3) N.Matsushita, K.Noma and M.Naoe: "Ba Ferrite Thin Films with Large Saturation Magnetization...", IEEE Trans. Magn., 30(1994)4053-4055.
- 4) 柿崎浩一, 平塚信之: "rf スパッタ成膜後熱処理によるBaフェライト薄膜の作製と磁気特性", 日本応用磁気学会誌, 20(1996)313-316.
- 5) E.Lacroix, P.Gerard, G.Marest and M.Dupuy: "Substrate effects on the crystalline orientation of...", J. Appl. Phys., 69(1991)4770-4772.
- 6) 一瀬誠, 村社智宏, 松下伸広, 中川茂樹, 直江正彦: "PtおよびAu下地層を使用したBaフェライト薄膜の作製", 日本応用磁気学会誌, 23(1999)1205-1208.
- 7) K.Kakizaki, H.Watanabe and N.Hiratsuka: "The effect of AlN underlayer...", J. Magn. Magn. Mater., 235(2001)169-173.
- 8) 柿崎浩一, 田口仁, 平塚信之: "Ba過剰下地膜を用いたLa-Co置換Baフェライト薄膜の薄層化", 日本応用磁気学会誌, 26(2002)453-456.