プラズマ励起 MO-CVD 法によるスピネル型酸化鉄薄膜の生成

Preparation of Spinel Ferrite Thin Films by Plasma Assisted MO-CVD

藤井映志・鳥井秀雄・青木正樹

松下電器産業(株)開発研究所, 大阪府門真市大字門真 1006 (〒571)

E. Fujii, H. Torii and M. Aoki

Development Res. Lab., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 1006, Kadoma, Kadoma, Osaka, 571

Thin films of spinel ferrite $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) were prepared by plasma assisted MO-CVD from mixed vapor containing $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ and O_2 . X-Ray diffraction patterns and SEM images of the films showed that the films had columnar structure with $\langle 100 \rangle$ preferred orientation irrespective of Co content x , and the diameter of the column changed from $1500\text{\AA}$ to $400\text{\AA}$ with an increase in Co content x from 0 to 1.00. CEMS spectra and $B-H$ loops of the films indicated that direction of the magnetic spin in the film without Co was random, but with increasing Co content it tended to become perpendicular to the film surface.

1. はじめに

スピネル型の結晶構造をもつ酸化鉄系薄膜は、高密度磁気記録メディア¹⁾、光磁気記録メディア^{2), 3)}などに应用でき、産業上有用な材料である。

我々は、低温で結晶性の良好なスピネル型酸化鉄系薄膜を得るため、薄膜形成プロセスに物理的かつ化学的な手法であるプラズマ励起 MO-CVD 法を用いて成膜検討を行ってきた。その結果、原料ガスに鉄(Ⅲ)アセチルアセトナート ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) の蒸気を用い、反応ガスに酸素を用いてプラズマ励起して CVD 反応を行うと、 300°C の基板温度で結晶性の良好な (100) に優先配向した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 系膜が得られ、しかもその (100) 優先配向性は下地基板の種類にかかわらず起こることを見いだした⁴⁾。

本研究では、原料ガスに鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートとコバルト(Ⅲ)アセチルアセトナートの混合蒸気を用いてプラズマ励起 CVD 法による膜生成の検討を行った。膜構造及び磁気特性の結果について述べる。

2. 実験方法

本研究に用いたプラズマ CVD 装置を Fig. 1 に示す。原料ガス源として、鉄源及びコバルト源ともそれぞれ常温で固体の β -ジケトン系金属錯体である鉄(Ⅲ)アセチル

Fig. 1 Schematic drawing of the plasma assisted CVD apparatus.

アセトナート、及びコバルト(Ⅲ)アセチルアセトナート ($\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) を用いた。

それぞれを気化容器に入れ、加熱することでガス化し、それらの蒸気を原料ガスに用いた。ガス化したそれぞれの蒸気は、キャリアガスの窒素によって CVD 反応器内に導入し、反応ガスの酸素と混合して、高周波コイルにより発生させたプラズマ (周波数: 13.56 MHz , 投入電力: 50 W) 中で、あらかじめ 300°C に加熱保持した基板の上に CVD 反応による成膜を行った。なお、基板として、シリコン単結晶板、あるいはガラス (コーニング社製 #7059) を用いた。

CVD 反応器内は油回転ポンプにより強制排気することにより、成膜中は常に一定の低圧に保つようにした。

生成膜は、EPMA により組成を決定し、X 線回折、遠赤外吸収スペクトル (FT-FIR) 測定、SEM 観察、 ^{57}Fe 核 CEMS スペクトル測定、VSM 測定により解析した。

3. 結果及び考察

3.1 成膜条件及び生成膜の X 線回折結果

鉄(Ⅲ)アセチルアセトナート、コバルト(Ⅲ)アセチルアセトナートのそれぞれの気化温度や、キャリアガス流量

Table 1 Composition of the sample films formed by the Plasma assisted CVD under various conditions.

Sample No.	Conditions						Composition of the film (mol ratio)		Deposition rate (Å/min)	Film thickness (Å)
	Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃		Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₃		O ₂ (ml/min)	Total pressure (Torr)	Fe	Co		
	Vaporizing temp. (°C)	Carrier gas (ml/min)	Vaporizing temp. (°C)	Carrier gas (ml/min)						
1	133	10	—	—	5	0.32	3.00	—	273	8200
2	133	10	100	2	10	0.40	2.52	0.48	230	9200
3	133	10	110	2	10	0.40	2.00	1.00	215	4300

及び酸素流量を変化させることにより、コバルト固溶度 x の異なるスピネル型酸化鉄系化合物 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 膜が生成した。

Table 1 に $x=0, 0.48, 1.00$ の組成である試料膜の成膜条件を示す。下地基板には、シリコン単結晶板を用いた。

それぞれの試料膜の X 線回折パターンは、コバルトの固溶度 x ($0 \leq x \leq 1$) にかかわらず生成膜が (100) に優先配向したスピネル型酸化物であることを示した。なお、Fig. 2 では、下地基板として切り出し面が異なるシリコン基板 (Si(111): Fig. 2(a) 及び (c), Si(100): Fig. 2(b)) を用いたが、生成膜の (100) 優先配向性が下地基板の切り出し面にかかわらないことが分かる。また、ガラス基板上に成膜した場合にも同様の配向性を示し、同じ組成のコバルトを含むスピネル型酸化鉄系膜が得られた。

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of the films. (a) $x=0$, (b) $x=0.48$, (c) $x=1.00$.

3.2 生成膜の膜構造

生成膜の表面及び断面を SEM により観察した。Fig. 3 に試料膜 1~3 の表面及び破断面写真を示す。

本研究により得られた生成膜は、組成にかかわらずすべて膜面に対して垂直な柱状構造をしていた。またコラム径は、コバルト固溶度 x の増加とともに小さくなる傾向にあり、 $x=0$ の膜で約 1500Å, $x=1.00$ の膜で約 400Å であった。Fig. 4 にコバルト固溶度 x とコラム径の関係を示す。

3.3 生成膜の磁気特性

Fig. 5 に試料膜 1~3 の CEMS スペクトルを示す。γ 線は試料膜に対して垂直方向から入射した。

Fig. 3 SEM images of the surface and the cross section of the films. (a) $x=0$, (b) $x=0.48$, (c) $x=1.00$.

Fig. 4 Effect of Co content x on the diameter of the column in the films.

試料膜 1 ($x=0$) の FT-FIR スペクトルは、 350 cm^{-1} 付近に 1 本の大きな吸収をもつ Fe_3O_4 特有のパターンを示した⁵⁾。しかしその CEMS スペクトル (Fig. 5(a)) は、通常の Fe_3O_4 のもの⁶⁾と比較して、B サイトの Fe イオンに帰属するピークの強度が、A サイトの Fe イオンに帰属するピークの強度に対して低くなっていた。すなわち、本成膜方法で得られたスピネル型酸化鉄膜は、 Fe_3O_4 より酸化した状態にある膜、 $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}$ ($\delta > 0$) 膜であることが分かる。また、X 線回折から求めた格子定数も 8.385 Å で、 Fe_3O_4 の 8.396 Å ⁷⁾ よりも $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ からの値をもち、 Fe_3O_4 膜であることを示していた。

試料膜 1~3 の CEMS スペクトルにおいて、それぞれ 6 本のピークの強度を比較すると、試料膜 1 ($x=0$) ではほぼ 3:2:1:1:2:3 であるのに対して、試料膜 2 ($x=0.48$) 及び試料膜 3 ($x=1.00$) では 2 本目と 5 本目のピークの強度が低くなっていることが分かる。このコバルトの固溶による垂直配向性は、コバルトフェライトが磁化容易軸を $\langle 100 \rangle$ にもち、試料膜が (100) に優先配向していることによる結晶磁気異方性、及び生成膜が柱状構造を有しコバルト固溶度 x の増加に伴いコラム径が小さくなることによる形状磁気異方性の両方の寄与によるものであると考えられる。なお、コバルト固溶度 x が高く、コラム径が小さな値をもつ試料膜 3 のスペクトルの 2 本目と 5 本目のピークの低下が、試料膜 2 のスペクトルの場合の低下と同程度である点については、CEMS スペクトルが膜表面から深さ方向へせいぜい 1000 Å 程度の磁気スピンの情報に限られることから^{8), 9)}、膜の表面層付近の磁気スピンの状態が似ているためであると推察されるが、詳細についてはさらに詳しい検討を要する。

Fig. 6 に試料膜 1~3 の VSM によるヒステリシス曲線を示す。コバルト固溶度が増加するに従い試料膜は、面内磁化膜から垂直磁化膜となる傾向があり、試料膜

Fig. 5 CEMS spectra of the films. (a) $x=0$, (b) $x=0.48$, (c) $x=1.00$.

Fig. 6 B-H loops of the films. (a) $x=0$, (b) $x=0.48$, (c) $x=1.00$.

3 においては垂直成分の角形比 (M_r/M_s) が約 0.8 のものが得られた。各試料膜の M_s の値は、それぞれ試料膜 1 ($x=0$) が 304 emu/cc, 試料膜 2 ($x=0.48$) が 284 emu/cc, 試料膜 3 ($x=1.00$) が 235 emu/cc であった。試料膜 1 が面内磁化膜となっているのは反磁界の影響によるものと考えられる。また, CEMS スペクトル測定において, 同程度の垂直配向度を示す試料膜 2 と試料膜 3 の角形比が大きく異なっているのも, M_s の違いによる反磁界の影響の差によるものと考えられる。

4. ま と め

以上の結果をまとめると次のようになる。

(1) 原料ガスに鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートとコバルト(Ⅲ)アセチルアセトナートの混合蒸気を用いた酸素存在下でのプラズマ励起 MO-CVD 法により, 基板温度 300°C で (100) に優先配向した結晶性の良好な $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) 膜が得られた。

(2) 生成膜の (100) 配向性は, コバルト固溶度 x には無関係であった。

(3) 生成膜はすべて柱状構造をしており, コラム径はコバルトの固溶度 x の増加とともに小さくなり, $x=0$ で約 1500 Å, $x=1.00$ で約 400 Å であった。

(4) 生成膜は, as-deposited 状態の膜であるにもかかわらず

コバルトの固溶度 x の増加とともに垂直磁化膜となる傾向が強く現れた。これは, 結晶磁気異方性, 形状磁気異方性, 及び M_s 低下による反磁界の減少の影響によるものであると考えられる。

謝 辞 本研究を進める上で, CEMS スペクトル測定及びその解析において有益なご助言をいただきました京都大学化学研究所の高野幹夫助教授ならびに大学院生の藤井達生氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 石井, 佐藤, 太田, 服部: 信学論 (c), **J64-C**, 91 (1981).
- 2) N. H. Evtihiev, N. A. Economov, A. R. Krebs and N. A. Zamjatina: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-12**, 773 (1976).
- 3) 五味, 安原, 阿部: 日本応用磁気学会誌, **9**, 133 (1985).
- 4) 「粉体および粉末冶金」に投稿中.
- 5) 小林, 狩野, 梅崎, 大内: 日本化学会第 51 秋季年会講演予稿集, 872 (1985).
- 6) F. van der Woude, G. A. Sawatzky and A. H. Morrish: *Phys. Rev.*, **167**, 533 (1968).
- 7) X-Ray power data, Card 19-629, A.S.T.M.
- 8) U. Gonser: *Mössbauer Spectroscopy*, p. 42, Springer-Verlag (1975).
- 9) H. M. van Noort, J. W. D. Martens and W. L. Peeters: *Mater. Res. Bull.*, **20**, 41 (1985).

1987 年 12 月 7 日受理, 1988 年 2 月 12 日採録