光照射フェライトメッキ法による Fe_3O_4 膜の表面平滑性と膜堆積速度Deposition Rate and Surface Smoothness of Fe_3O_4 Films Prepared by Light-Enhanced Ferrite Plating

堀 誠一郎・伊藤友幸・阿部正紀・玉浦 裕*

東京工業大学工学部電子物理工学科・*理学部化学科, 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (●152)

S. Hori, T. Itoh, M. Abe and Y. Tamaura*

Dept. of Phys. Electro. and *Dept. of Chemistry, Tokyo Institute of Technology,
12-1, Ookayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152

Polycrystalline Fe_3O_4 films were deposited by ferrite plating, irradiating the substrate surface with an Xe-lamp (350 W) and using FeCl_2 and NaNO_2 as reaction solution and oxidizing solutions, respectively. When the concentration of FeCl_2 is high the surface of the film is rough having grains $0.2\sim0.4\mu\text{m}$ in size. As the concentration of FeCl_2 decreases the surface smoothness improves but the deposition rate of the film decreases. Adding dextran $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n, n=1200\sim1800]$ into the reaction solution improves the surface smoothness without decreasing the deposition rate much.

Key words: ferrite, thin film, ferrite plating, aqueous solution, dextran

1. はじめに

フェライトメッキ法^{1)~4)}によれば, バルク試料と比べて遜色のない磁気特性を持つ多結晶スピネルフェライト膜を 100°C 以下の水溶液中で作製できる。それゆえ, この技術は耐熱性のない物質を基板に用いた新しい磁性デバイス (例えば GaAs IC 上のフェライト膜サーキュレータ^{5), 6)}, プラスチック微小球をフェライト・カプセルコートした電子写真用トナー, キャリヤー⁷⁾など) を作製できる方法として期待されている。

我々は, フェライトメッキ中に基板表面を Xe ランプ (350 W) 光で照射することにより膜堆積速度が大幅に増大することを見いだした, この方法を光照射フェライトメッキ法と命名した⁸⁾。この方法によれば Fe_3O_4 膜の膜堆積速度は最大 320 nm/min となり, 光を照射しない従来の方法^{3), 4)}に比べて 10 倍以上増大した⁹⁾。

我々は, 光照射フェライトメッキ法で作製した Fe_3O_4 膜の構造が使用する反応液の金属イオン濃度によって変化することを報告した¹⁰⁾。すなわち, 低濃度 ($\text{FeCl}_2: 4\text{ g/l}$) の水溶液を用いた時には, 光照射をしない従来のフェライトメッキ膜と同じく, 膜面に垂直な柱状構造が観察されたが, 高濃度 ($\text{FeCl}_2: 6\text{ g/l}$) の水溶液を使用した時には粒子径が増大し柱状構造が消失した。

また光照射フェライトメッキ法で作製した膜は, 膜表面が粗れており, 膜表面状態の改善が重要な課題であった。光照射をしないスピン・スプレー法では, 使用する反応液に多糖類の一種であるデキストラン $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n, n=1200\sim1800]$ を添加してフェライト膜を作製すると, 膜の表面状態がかなり変化した¹¹⁾。そこで, デキストランを反応液に添加して光照射フェライトメッキを行ったところ, 膜表面状態が改善された。

本研究では, 使用する水溶液の金属イオン濃度を変えて ($\text{FeCl}_2: 0.6\sim6.0\text{ g/l}$) Fe_3O_4 膜を作製し, 金属イオン

Table 1 Aqueous solutions used in light-enhanced ferrite plating using an Xe-lamp of 450 W/cm^2 . Deposition rate of films prepared in the respective solutions is also given.

Type of solution	Reaction solution				Oxidation solution			Reaction time (min)	Deposition rate (nm/min)
	FeCl_2 (g/l)	Dextran (g/l)	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (g/l)	pH	NaNO_2 (g/l)	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (g/l)	pH		
(A)	6.0	0	2.0	6.8	3.25	2.0	6.8	8	300
(B)	3.0	0	2.0	6.8	1.00	2.0	6.8	8	150
(C)	0.6	0	0.2	6.9	0.33	0.2	6.9	15	60
(D)	3.0	0.06	2.0	6.8	1.00	2.0	6.8	8	80

Fig. 1 SEM photographs of cross section of Fe_3O_4 films deposited from solutions (A)~(D) given in Table 1.

濃度と膜構造との関係を明らかにした。さらにデキストランを反応液に添加して Fe_3O_4 膜を作製し、膜表面の粗れの改善を図った。またデキストランを添加して作製した膜の堆積速度、磁気特性についても述べる。

2. 実験および結果

前報⁹⁾で報告した反応セルを用い、Table 1(A)~(D)に示した反応液と酸化液を用いて、ガラス基板上に Fe_3O_4 膜を作製した。得られた膜は Cu-K α 管球を用いた X 線回折装置により、すべて単相の多結晶スピネルであることが確認された。

得られた膜の SEM 写真を Fig. 1 に示す。膜表面のようすは、使用する溶液の濃度によって異なるが、いずれの膜も膜面に垂直な柱状構造をしている。高濃度の水溶液を使用した場合 (A) には、膜表面に $0.2\sim0.4\mu\text{m}$ 程度の大きさの粒子が集まって $1\mu\text{m}$ 程度になった結晶粒が付着しており、膜表面が粗れている (a)。また、膜厚を大きくし $5\sim10\mu\text{m}$ 程度にすると、このような大きな結晶粒により膜が構成されるため柱状構造が明確でなくなるが、この場合にも初期層 ($\sim1\mu\text{m}$) では柱状構造が観察された^{8),10)}。溶液濃度を低くして (B) 膜を作製すると、膜表面に付着する大きな粒子が減少し、膜表面の粗れが少なくなる (b)。さらに溶液 (A) の $1/10$ 程度の低濃度の水溶液を使用すると (C)、前 2 者と比べて膜の表面が角張り、膜表面に付着する粒子はほとんど観察されない (c)。

以上のことから、高濃度の水溶液を使用した場合には、反応セルの溶液中でフェライト生成反応が起こり、生成した粒子が膜表面に堆積されやすくなり、一方、低濃度の水溶液を用いた場合には、フェライト生成反応が個体表面上と水溶液の界面で起こり、界面以外の水溶液中では起こりにくいと考えられる。膜堆積速度*は Table 1 に示したように溶液濃度とともに減少し、溶液 (C) を使用した場合には 60 nm/min であった。

デキストランを添加して (D) 膜を作製すると、添加せずに作製した膜 (b) に比べて粒子径が小さく ($\sim0.3\mu\text{m}$) 均一になり、表面平滑性が改善されていることが分かる。デキストランの添加量を増やしても (添加量: $0.00\sim0.20\text{ g/l}$) 表面平滑性はほとんど変わらなかった。

得られた膜の表面は、デキストランを添加せず、単に膜堆積速度を減少させるだけでは粒子径の大きさが均一にならず (a)~(c)、デキストランを添加すると膜表面が平滑になり粒子径も均一になった (d)。この結果、デキストランの添加が Fe_3O_4 膜表面の粗れの改善に対して有効に働くことが分かった。

デキストランを添加することにより膜表面の平滑性が改善される理由は十分解明されていないが、デキストランは金属イオンを吸着しやすい性質があるので、金属イ

* 膜中の Fe の質量を原子吸光法で分析し、 Fe_3O_4 のバルク試料に対する密度 (5.24 g/cm^3) を用いて膜厚を算出した。膜堆積速度は、膜厚の時間微分 (dL/dt) により算出した。

Fig. 2 Film deposition rate as a function of concentration of dextran in reaction solutions. A closed square shows maximum deposition rate obtained previously without light irradiation.

オンに対して錯化剤のように働き、水溶液中でのフェライト生成反応を抑御することが考えられる。さらに、光照射をしないスピ・スプレー法ではデキストランが酸化反応に対する触媒として働くことが報告されており、光照射フェライトメッキ法においても同様な効果が期待される。ただし、光照射をしないスピ・スプレー法の場合には、デキストランを0.025 g/l以上添加するとスピネルフェライトが形成されない¹²⁾が、光照射フェライトメッキ法では、0.20 g/l添加してもスピネルフェライトが形成されるという相違もあることから、フェライト生成反応に対するデキストランの寄与が全く同じかどうかは、現段階では断定できない。

他のフェライトメッキ法では、緩衝剤として使用している酢酸アンモニウムの添加量が得られる膜の表面状態に影響を与えることが報告されており¹³⁾、光照射フェライトメッキ法においても酢酸アンモニウムの添加量を変化させることにより、さらに表面の粗れが少ない膜を作製できる可能性がある。

デキストラン添加量に対する膜堆積速度の変化をFig. 2に示す。膜堆積速度はデキストランの添加量に依存しており、添加量が0.03 g/l以下では減少し、0.04 g/l以上では若干増加した。また膜堆積速度はデキストランを添加しない場合(150 nm/min)に比べると減少した(70~130 nm/min)が従来のフェライトメッキ法(30 nm/min)が従来のフェライトメッキ法(30 nm/min)^{3), 4)}に比べて2~3倍速かった。

作製した膜の磁気特性を、振動試料型磁力計(VSM)を用いて室温で測定した。すべての膜は、反磁界の影響により磁氣的に面内膜であった。デキストラン添加量に対する飽和磁化値(M_s)および保持力(H_c)との関係を

Fig. 3 Saturation magnetization [circle] and coercive force [triangle] in films plotted as a function of dextran concentration in reaction solutions.

Fig. 3に示した、 M_s の値は、デキストランの添加量が0.02 g/lの時に最大となり、添加量が0.04 g/l以上ではほとんど100~110 emu/gで一定であった。 Fe_3O_4 のバルクの M_s は約85~90 emu/gであり、デキストランを添加することにより M_s が増加した原因については現段階では十分な説明を与えることができず、メスbauer分光測定、膜中の Fe^{2+} の定量などを行い、詳細な検討を進めている。また保磁力 H_c は、デキストランの添加量が0.02 g/lの時に最大となったが、添加量をさらに増やすと減少した。

3. まとめ

本実験によって得られた結果は次のとおりである。

- 1) 膜の構造は使用する反応液の金属イオン濃度に依存し、低濃度の水溶液を用いるほど表面の粗れが改善された。これは、低濃度の水溶液を用いた場合、水溶液と基板表面との界面以外ではフェライト粒子が生成しにくいためと考えられる。
- 2) 使用する反応液にデキストランを添加して膜を作製することにより、得られた膜の表面平滑性が添加量とは無関係に改善された。
- 3) 膜堆積速度は、デキストラン添加量が少量の時(0.00~0.03 g/l)は減少していく(150→70 nm/min)が、それ以上になる(0.04 g/l~)と若干増加(70→105 nm/min)した。
- 4) デキストランの添加量を増やすと、飽和磁化の値はほとんど変わらず、保持力は減少した。

文 献

- 1) 阿部, 玉浦: 金属表面技術, **38**, 416 (1987).
- 2) M. Abe and Y. Tamaura: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2614 (1984).
- 3) 玉浦, 後藤, 五味, 阿部: 日本応用磁気学会誌, **10**, 303 (1986).
- 4) 後藤, 五味, 阿部, 玉浦: 日本応用磁気学会誌, **11**, 263 (1987).
- 5) M. Abe, T. Itoh, Y. Tamaura, Y. Gotoh and M. Gomi: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 3736 (1987).
- 6) S. H. Talisa, K. C. Yoo, M. Abe and T. Itoh: *J. Appl. Phys.*, **64**, 5819 (1988).
- 7) K. Ishikawa, M. Oishi, T. Saitoh, M. Abe and Y. Tamaura: Digests. Intermag '87 Conf., HD-07 (1987).
- 8) 伊藤, 堀, 阿部, 玉浦: 日本応用磁気学会誌, **14**, 239 (1990).
- 9) T. Itoh, S. Hori, M. Abe and Y. Tamaura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1458 (1990).
- 10) T. Itoh, S. Hori and M. Abe: MMM '90 Conf., GD-01 (1990) に投稿中.
- 11) 阿部, 玉浦, 伊藤: 微粒子開発応用ハンドブック, p. 398, '89 サイエンスフォーラム, 東京 (1989).
- 12) 伊藤, 玉浦, 阿部: センサー技術, **8**, 38 (1988).
- 13) 張, 伊藤, 阿部, 玉浦: 日本応用磁気学会講演概要集, **14**, 74 (1990).

1990 年 12 月 7 日受理, 1991 年 2 月 28 日採録