プラズマ MOCVD によるフェライト薄膜の高速堆積

Rapid Preparation of Ferrite Films by Plasma-Enhanced MOCVD

友澤 淳・藤井映志・鳥井秀雄・服部益三

松下電器産業(株)材料部品研究所, 大阪府門真市大字門真 1006 (〒571)

A. Tomozawa, E. Fujii, H. Torii and M. Hattori

Materials and Components Res. Lab., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
1006 Kadoma, Kadoma-shi, Osaka 571

Oxide thin films of $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x+y \leq 1.0$) were prepared with high deposition rates of 200~300 nm/min by plasma-enhanced MOCVD from mixed gas containing Fe ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)₃, Zn($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)₂, Ni ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)₂, and O_2 , at a RF power ≥ 400 W and temperature = 600°C under high flow-rate conditions of source vapors, such as 2.35×10^{-5} mol/min for the Fe source. The XRD patterns of the films indicated that $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$), $\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1.0$) and $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ films consisted of only a spinel phase with good crystallinity. However, a small (111) peak of NiO was found with the spinel peaks in the XRD pattern of the $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ film. SEM images of the films showed that they had densely columnar structures, irrespective of their compositions.

Key words: ferrite film, rapid preparation, plasma-enhanced MOCVD, spinel phase, columnar structure

1. はじめに

Ni-Zn フェライトおよび Mn-Zn フェライトなどの軟磁性フェライト薄膜材料は、次世代のトランスやインダクタなどの電子部品に不可欠な磁性材料であり、さまざまな方法でその成膜が検討されている^{1)~4)}。

我々は、これまでフェライト材料の薄膜化をプラズマ MOCVD で検討してきた^{5), 6)}。この方法では、基板温度が 300°C で結晶性が良好で緻密な薄膜が得られるが、堆積速度は 30 nm/min 程度であり、電子部品として一般に必要とされる数十 μm 以上の膜厚を得るには成膜に長時間を要するため、堆積速度の向上が課題であった。

本研究では、プラズマ MOCVD における堆積速度の向上を、スピネル型酸化鉄薄膜とそれに Zn および Ni を添加した薄膜について検討した。

2. 実験方法

本研究では原料ガス源に有機金属錯体の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [$\text{acac}=\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$] と、減圧中 (7 Pa) 100°C で脱水処理を

行った $\text{Zn}(\text{acac})_2$ および $\text{Ni}(\text{acac})_2$ を用いた。

成膜には、Fig. 1 に示す誘導結合型プラズマ CVD 装置を用いた。それぞれの出発原料の入った気化容器を一定の温度に加熱し、気化したそれぞれの原料ガスをキャリアガス (窒素) を用いて反応管内に導入した。反応管は直径 16 cm の石英管で、管内をメカニカルブースターポンプとロータリーポンプで強制排気した。基板には熱膨張係数 α が $8.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ のソーダライムガラス (50 mm $\times$ 50 mm, 厚み 1.1 mm) を用いた。基板温度は基板の裏面に接触させた熱電対によって測定した。300°C から 600°C にあらかじめ加熱保持した基板上に、直径 12 mm の 1 本のノズルよりさまざまな比に混合した原料ガスを供給した。また、反応ガスの酸素をこれと異なるノズルより管内に供給した。続いて RF プラズマ (13.56 MHz) を発生させ、2~10 分間成膜を行った。

得られた薄膜は、X 線回折 (XRD) 装置, SEM, EPMA, および VSM を用いて評価した。

3. 実験結果

3.1 スピネル型酸化鉄薄膜の高速堆積

従来の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 流量が 2.35×10^{-6} mol/min の条件 (Table 1(a)) では、酸素流量を選ぶことによりスピネル型酸化鉄薄膜が 27.5 nm/min の堆積速度で得られ

Fig. 1 Schematic drawing of the plasma CVD apparatus.

Table 1 Deposition conditions

	Fe (acac) ₃		Zn (acac) ₂		Ni (acac) ₂		O ₂ (cc/min)	Total pressure (Pa)
	Temp. (°C)	N ₂ (cc/min)	Temp. (°C)	N ₂ (cc/min)	Temp. (°C)	N ₂ (cc/min)		
(a)	133	10	—	—	—	—	5	43
(b)	135	50	—	—	—	—	50	6
(c)	135	50	80-100	10-30	—	—	100	11
(d)	135	50	—	—	120-160	20-40	200	15
(e)	135	50	90-95	20	150-155	20-40	200	15

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the films as functions of (a) substrate temperature at 400 W and (b) RF power at 600°C.

た^{5), 6)}. CVD 成膜の場合, 原料ガスの供給量を増やすことにより, 堆積速度が向上すると考えられる⁷⁾. Fe (acac)₃ 流量を 10 倍の 2.35×10^{-5} mol/min にした時 (Table 1(b)) のスピネル型酸化鉄薄膜の生成条件とその堆積速度について検討した. Fig. 2 に異なる基板温度および印加 RF パワーで得られた薄膜の XRD パターンを示す. RF パワーが 400 W の時, 得られた薄膜は, 基板温度が 300°C では X 線的にアモルファスで非磁性の薄膜であったが, 400°C ではスピネル型結晶構造の酸化鉄薄膜であり, 500°C 以上では<100>に優先配向したスピネル型酸化鉄薄膜であった. 飽和磁化 M_s は, 400°C では 200 emu/cc (膜厚 1900 nm), だが, 600°C では 310 emu/cc (膜厚 2700 nm) に向上した. 600°C の膜厚 500 nm の膜の M_s は 140 eum/cc であったので, 堆積初期に M_s の低い部分ができることが, 600°C の薄膜の M_s がバルク値より低い原因と考えられる. また, 基板温度が 600°C の時, 得られた薄膜は, RF パワー 100 W では α -Fe₂O₃ と結晶性の悪いスピネル型酸化鉄の 2 相共存膜であったが, 200 W 以上では<100>に優先配向したスピネル型酸化鉄薄膜であり, 400 W では<100>に完全配向した結晶性の良好なスピネル型酸化鉄薄膜であった.

RF パワーと堆積速度の関係を Fig. 3 に示す. RF プ

Fig. 3 Effect of RF power on the deposition rate for various substrate temperatures.

Fig. 4 SEM images of the surface and cross-section of a spinel-type iron oxide film obtained at 400 W and 600°C.

ラズマ無印加では, 基板温度 300~600°C では膜の堆積は行われず, RF パワーの増大にしたがい正比例して堆積速度が増加した. 基板温度が高くなるに従い堆積速度は若干増加したが, RF パワーを印加した場合のような顕著な依存性は示さなかった. RF パワー 450 W, 基板温度 600°C では, 堆積速度は 300 nm/min であった. SEM 観察からこの酸化鉄薄膜はコラム径が 40~60 nm の緻密な柱状構造膜であった (Fig. 4). また, 膜成長に伴う粒成長は認められなかった.

なお, RF パワー 400 W, 基板温度 600°C の条件で, 原料気化温度を高めることでさらに原料ガス供給量を増加しても堆積速度は変化せず, 逆に膜の M_s が低下し結晶性が悪くなる傾向が認められた. 以上からスピネル型酸化鉄薄膜において, 原料ガス供給量を増し, RF パ

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the films: (a) Zn/Fe=0.5/2.5, (b) Zn/Fe=0.8/2.2, (c) ZnO.

Fig. 6 Effect of Zn content on H_c , M_s , and T_c (film thickness: 1900~2200 nm).

ワーと基板温度の両方を高めると高堆積速度の成膜が可能になることがわかった。したがって、さらに高密度のプラズマ中および高基板温度で成膜すれば、さらに高速での堆積が可能になると推察される。

3.2 Zn および Ni の添加

高速堆積成膜条件 (RF パワー 400 W, 基板温度 600°C) でスピネル型酸化鉄薄膜への Zn および Ni の添加について検討を行った。

Zn(acac)₂ のみを原料ガスに選び成膜すると、〈001〉に優先配向した ZnO の薄膜が得られ (Fig. 5(c)), その堆積速度は 180 nm/min であった。原料ガスに Fe(acac)₃ と Zn(acac)₂ の混合蒸気を用いた場合 (Table 1(c)), Zn 添加量の異なる酸化鉄薄膜が得られた。Zn 添加量が 27 at% までの範囲では、添加量の増加に従い〈100〉の優先配向性は崩れるが、生成膜には ZnO ピークが認められず、X 線的にはスピネル型結晶単相の膜であった (Fig. 5(a), (b)). Fig. 6 に保磁力 H_c と飽和磁化 M_s とキュリー点 T_c

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the films: (a) Ni/Fe=0.4/2.6, (b) Ni/Fe=0.8/2.2, (c) NiO.

Fig. 8 Effect of Ni content on H_c and M_s (film thickness; 2000~2600 nm).

の Zn 添加量依存性を示す。非磁性元素の Zn の添加に伴い、 H_c と T_c は単調に減少し、 M_s は Zn 添加量が 12 at% 以上で大きく減少した。以上から、Zn はフェライト結晶内に固溶しているものと考えられるが、バルクのフェライトのように⁸⁾、A サイトに入っているかどうかについては、さらに詳細な検討を要する。これらの膜の堆積速度は、200~240 nm/min であった。

Ni(acac)₂ のみを原料ガスに選び成膜すると、〈100〉に優先配向した結晶性が良好な NiO の薄膜が得られ (Fig. 7(c)), その堆積速度は 85 nm/min であった。原料ガスに Fe(acac)₃ と Ni(acac)₂ の混合蒸気を用いた場合 (Table 1(d)), Ni 添加量の異なる酸化鉄薄膜が得られた。Ni 添加量が 33 at% までの範囲では、〈100〉優先配向のスピネル型結晶単相膜であった (Fig. 7(a), (b)). Fig. 8 に H_c と M_s の Ni 添加量依存性を示す。 H_c は、Ni 添加量が 17 at% まで減少し、それ以上で増加した。 M_s は単調に減少する傾向であった。これらの膜の堆積速度は 210~280 nm/min であった。同じ高速堆積成膜条件で、原料

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the films: (a) Ni/Zn/Fe=0.4/0.4/2.2, (b) Ni/Zn/Fe=0.8/0.2/2.0.

Fig. 10 SEM images of the films: (a) Zn/Fe=0.4/2.6, (b) Ni/Fe=1.0/2.0, (c) Ni/Zn/Fe=0.8/0.2/2.0.

ガスに $\text{Fe}(\text{caca})_3$ と $\text{Zn}(\text{acac})_2$ および $\text{Ni}(\text{acac})_2$ の混合蒸気を用いた場合 (Table 1(e)), Zn, Ni 両添加量の異なる酸化鉄薄膜が得られた。Zn と Ni の添加量が共に少ないときは、 $\langle 100 \rangle$ 優先配向のスピネル型結晶単相膜であった (Fig. 9(a)) が、添加量が増加すると $\langle 100 \rangle$ 優先配向が崩れ、NiO がわずかに存在する 2 相共存膜となった (Fig. 9(b))。Ni/Zn/Fe=0.4/0.4/2.2 の薄膜 (Fig. 9(a)) は、 $H_c=60$ Oe, $M_s=250$ emu/cc で、堆積速度は 200 nm/min であった。

以上の Zn 添加, Ni 添加および Zn, Ni 両添加の各薄膜の膜構造は、スピネル型酸化鉄薄膜と同様、緻密で微

細な柱状組織であった (Fig. 10)。

以上のように、Zn と Ni 添加に対しても、高 RF パワー、高基板温度の下で、原料ガスの供給量を増すことで、高堆積速度で成膜できることがわかった。

4. ま と め

本検討によって得られた結果は次のとおりである。

(1) プラズマ MOCVD によるスピネル型酸化鉄薄膜において、堆積速度向上には原料ガスの供給量を増し、RF パワーと基板温度を同時に高めることが有効なことがわかった。RF パワー 450 W, 基板温度 600°C で堆積速度は 300 nm/min であった。

(2) RF パワー 400 W, 基板温度 600°C の条件でスピネル型酸化鉄薄膜に Zn および Ni を添加すると、

$\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ の膜はスピネル型結晶単相膜であったが、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ の膜にはスピネル型結晶相に NiO がわずかに混在していた。

(3) 高速堆積したスピネル型酸化鉄薄膜はコラム径が 40~60 nm の緻密な柱状構造膜であった。Zn や Ni を添加しても同様に緻密な柱状構造膜が得られた。

文 献

- 1) 平塚信之, 清水理夫, 藤田 実, 杉本光男: 粉体および粉末冶金, **39**, 152(1992).
- 2) 掘誠一郎, 伊東友幸, 阿部正紀, 玉浦 裕: 日本応用磁気学会誌, **15**, 339 (1991).
- 3) 伊東秀章, 山口浩文, 中 重治: 窯業協会誌, **95**, 50 (1987).
- 4) T. A. Dooling and D. C. Cook: *J. Appl. Phys.*, **69**, 5355 (1991).
- 5) 藤井映志, 鳥井秀雄, 青木正樹: 日本応用磁気学会誌, **12**, 339 (1988).
- 6) 鳥井秀雄, 藤井映志, 青木正樹: 粉体および粉末冶金, **35**, 197 (1988).
- 7) M. Okada, S. Katayama and K. Tominaga: *J. Appl. Phys.*, **69**, 3566 (1991).
- 8) C. M. Srivastava, S. N. Shringi, R. G. Srivastava, and N. G. Nanadikar: *Phys. Rev. B*, **14**, 2032 (1976).

1992 年 11 月 19 日受理, 1993 年 2 月 2 日採録