真空蒸着法による感温フェリ磁性薄膜の作製と基礎特性

Preparation and Basic Characteristics of Temperature-Sensitive Ferrimagnetic Thin Films by Vacuum Deposition Method

長田 洋, 谷地善光, 千葉茂樹, 佐々木圭一, 高橋政雄, 久保田恒夫, 岡 英夫, 関 享士郎
岩手大学工学部, 盛岡市上田 4-3-5 (〒020-8551)

H. Osada, Y. Yachi, S. Chiba, K. Sasaki, M. Takahashi, T. Kubota, H. Oka, and K. Seki
Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551

A temperature-sensitive ferrimagnetic thin film (TFF) with 1.5 μm thickness was obtained by vacuum deposition of [Fe/Zn/Mn/Zn/Fe] multilayers on alumina substrates and subsequent sintering and annealing. The composition of the TFF is $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. The sputtering methods are the most typical procedures for obtaining magnetic thin films, while the new method has a low cost and does not require a special target like that used in the sputtering methods. The magnetization of TFF depends strongly on the sintering and annealing conditions. The TFF, which was sintered for 420 min in an atmosphere of oxygen with a partial pressure of 1% at 1200°C and annealed for 1 min in an atmosphere of argon at 400°C, exhibited a maximum saturation magnetization of about 105 emu/cm^3 at room temperature. For the temperature change from 0°C to 60°C, the saturation magnetization of the TFF changed about 46%. TFF with sharp thermal response can be used as a micro-temperature sensor, a thermomagnetic transducer, an enzyme sensor, and a light-magnetic device. In this paper, the sintering and annealing conditions for the TFF are the focus of our attention.

Key words: temperature-sensitive magnetic substance, thin film, vacuum deposition method, multilayered metal film, micro-sensor

1. はじめに

現在, 磁性体を含む多くの金属酸化物薄膜はスパッタ法を用いて作製されるが^{1) - 3)}, スパッタ法は高品位の膜を形成できる反面, 専用のターゲットを作製する必要があるため, 短時間での作製, もくしは少量多品種のデバイスの作製にはあまりむいていない. 真空蒸着法による感温フェリ磁性薄膜 TFF (Temperature-Sensitive Ferrimagnetic Thin Film) は, 組成比が $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ で表される複合金属酸化物薄膜である. TFF は, Mn, Zn および Fe 金属粉を材料として真空蒸着により形成した金属多層膜に対して, 焼成工程およびアニーリング工程を施して作製される強磁性薄膜であり, 飽和磁化等の磁気特性が顕著な温度依存性を示す.

感温特性を有する強磁性体は, サーマルリードスイッチや医療分野におけるソフトヒーティング素子等への利用が検討・実用化されている⁴⁾. 現在, これらの素子はバルク型の感温磁性体により構成されているが, 薄膜等の熱容

量の極めて小さい素子を利用することにより, 新たな応用分野が開けてくる可能性がある.

TFF の飽和磁化, 保磁力, ならびに感温特性は焼成条件やアニーリング条件に大きく依存する. 各条件を適宜設定することにより, 室温 (20°C) における飽和磁化が 105 emu/cm^3 を示し, 0°C から 60°C の温度変化に対して飽和磁化が 46% 減少する感温特性を示す薄膜が得られた.

本論文は, 真空蒸着法による感温フェリ磁性薄膜 TFF の作製方法, ならびに焼成およびアニーリング工程の熱処理条件が磁気特性におよぼす影響について述べる.

2. TFF の作製方法

TFF のような金属酸化物は融点が高いため, それを蒸着源とした蒸着法による薄膜の作製は極めて困難である. そこで, 酸化物に比べて沸点の低い金属粉を基板上へ順次蒸着して形成した金属多層膜を, 酸素を含む雰囲気中で熱処理することにより金属酸化物薄膜へと変態させる手法で TFF を作製した^{5) - 7)}.

Fig. 1 は TFF の作製工程を示す. Mn, Zn および Fe の各粉末を用いて, 基板上に抵抗加熱法によって真空蒸着することにより, 各単層金属膜からなる多層膜を形成する. 多層膜中の各層は単一の金属膜として積層されているため, フェリ磁性薄膜の結晶構造を再現するには酸化工程である焼成工程が必要である.

Fig. 1 Preparation process of TFF.

焼成工程はフェライトの固相反応温度である 900～1300℃程度の高温で行う。次に、焼成工程で薄膜の結晶中に発生する内部応力等を取り除いて結晶構造を整えるため、数 100℃程度のアニーリングを施すことにより TFF が作製される。

本方式は、一旦金属多層膜を形成後に金属酸化物へと反応させる手法であり、金属成分比を各金属層の膜厚により調整できることから、成膜時の金属成分比のばらつきを低く抑えることができる。

3. 実験結果および考察

3.1 金属多層膜の作製

真空蒸着装置を用いて、厚さ 0.6 mm のアルミナ基板上に、抵抗加熱法により金属多層膜を作製した。十分な量の蒸発原子が基板に到達するように、金属多層膜の作製時の残留ガス圧を 10^{-5} Torr とした。金属多層膜を形成する際の各層の蒸着順序は、続く焼成工程が膜におよぼす影響を考慮して決定した。本研究で作製した TFF の金属主成分は Mn、Zn および Fe であるが、Mn と Fe の沸点が 2000℃以上であるのに対して、Zn の沸点は焼成工程で加える固相反応温度以下の 903℃である。従って、Zn 層中の Zn 原子が焼成工程中に蒸発する可能性があるため、金属多層膜は Zn 層が Mn と Fe 層により挟まれる 5 層構造 [Fe/Zn/Mn/Zn/Fe] として作製した。

また、金属多層膜の膜厚は 1.5 μm とし、各々の金属層の厚さは、キュリー温度 50℃の MnZn 系感温フェライトの金属重量成分比 (Mn : 14.1%, Zn : 20.8%, Fe : 65.1%) を参考にして決定した (Mn 層 : 220 nm, Zn 層 : 各 140 nm, Fe 層 : 各 500 nm)。

なお、Mn と Fe 層を入れ替えた [Mn/Zn/Fe/Zn/Mn] 5 層構造、または [Fe/Zn/Mn/Zn/Fe] 層を 3 段重ねた 15 層構造の金属多層膜も作製したが、最終的に得られる特性にはほとんど違いが見られなかった。また、最も単純な構造として、[Fe/Zn/Mn] もしくは [Mn/Zn/Fe] という 3 層構造が考えられるが、それらの多層膜では良好な TFF を作製できなかった。

3.2 焼成工程

続いて、金属多層膜を金属酸化物薄膜へと変態させるために焼成工程を施した。なお、焼成時の雰囲気は酸素とアルゴンの混合雰囲気とした。

Fig. 2 は、焼成工程終了後の TFF の飽和磁化と保磁力を、焼成温度 (900℃～1300℃) をパラメータとして示す。なお、焼成雰囲気は酸素分圧比 1%, 焼成時間 420 min である。同図より、TFF の飽和磁化は、焼成温度が高くなるにつれて大きくなり、1200℃でピーク値 (約 83 emu/cm^3) を示した後、急激に減少することがわかる。また、保磁力は焼成温度 1000℃で一端増加するものの 1250℃までは比較的緩やかに増加し、1300℃で大きく増加する。TFF は基本的にスピネル相の組成であるが、同時に Fe_2O_3 相や FeO 相が混在する。これらの組成は焼成温度や、焼成雰囲気

Fig. 2 Saturation magnetization and coercivity versus the sintering temperature for TFF.

Fig. 3 Saturation magnetization and coercivity versus the sintering time for TFF.

気等の条件によって変化する。1200℃以上における飽和磁化の低下は、薄膜中における FeO の増加を示していると思われる。

Fig. 3 は、焼成工程終了後の TFF の飽和磁化と保磁力を、焼成時間 (60～480 min) をパラメータとして示す。なお、焼成雰囲気は酸素分圧比 1%, 焼成温度 1200℃である。TFF の飽和磁化は、焼成時間 240 min 付近までは時間の増加に伴い緩やかに減少し、その後増加して 420 min で最大の飽和磁化を示す。一方、保磁力は、焼成時間 300 min 付近までは単調に減少するが、その後は緩やかに増加する。このことから、240 min を境に TFF の結晶成長が促進されたことが推測できる。なお、480 min の焼成を施した TFF では、飽和磁化が急激に減少し、保磁力も急激に増加しているが、同試料には膜の剥離等が観測されたことから、著しい磁気特性の劣化が起こったと思われる。

焼成工程において、通常、焼成温度が 1000℃程度まで

Fig. 4 Temperature dependence on the saturation magnetization of TFF prepared at various oxygen partial pressures.

Fig. 6 Saturation magnetization versus the annealing time for TFF.

Fig. 5 Saturation magnetization versus the annealing temperature for TFF.

Fig. 7 Diffraction patterns of TFF for various annealing times.

の場合、焼成雰囲気酸素濃度は0～0.1%程度が望ましいが、TFFは酸素を一切含まない金属多層膜から作製するため、焼成雰囲気中の酸素分圧比を1～60%まで変化させて磁気特性への影響を検討した。Fig. 4に、酸素分圧の異なる焼成雰囲気中で焼成されたTFFの飽和磁化の温度特性を示す。同図より、TFFの飽和磁化の値は、酸素分圧が20%でピークを示すことが分かる。しかし、飽和磁化の温度依存性は酸素分圧1%のTFFが他の膜に比べて高い。0℃から60℃における飽和磁化の変化率は、他の膜が10%程度であるのに対して、酸素分圧1%のTFFは40%程度であった。酸素分圧が比較的高い雰囲気中で焼成された試料では、 MnFe_2O_4 の固溶が進んだため、キュリー温度が高くなったものと思われる。

3.3 アニーリング工程

焼成工程は1000℃以上で行われるため、冷却時に結晶

内部に残存応力等が発生している可能性がある。そこで、焼成工程が完了した試料に対して、比較的低温でのアニーリングを施すことにより、試料中の残留応力の低減による磁気特性の向上を検討した。

Fig. 5は、TFFの飽和磁化へのアニーリング温度(200～600℃)の影響を示す。なお、アニーリング時間は1 min、雰囲気はアルゴンである。同図より、TFFの飽和磁化は、アニーリング温度の上昇につれて、最初300℃程度までは減少し、300～400℃で急激に増加して最大値(105 emu/cm^3)を示し、その後減少することがわかった。400℃における飽和磁化の値は、アニーリングを施さない薄膜(0℃の点)の約1.25倍である。

Fig. 6は、TFFの飽和磁化に対するアニーリング時間(1～30 min)の影響を示す。なお、アニーリング温度は400℃であり、雰囲気はアルゴンである。同図より、TFFの飽和

Fig. 8 Temperature dependence on the saturation magnetizations of TFF, bulk ferrite, and sputtered thin film.

磁化は、1 min のアニーリングを行った場合に最大値を示し、その後アニーリング時間が長くなるほど減少する特性を示した。これは、TFF に混在する $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の一部が、アニーリングにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変態するためと考えられる。

Fig. 7 は、TFF の XRD パターンを示す。1 min のアニーリングを施した試料（同図中央）は、アニーリングを行わない試料（同図上段）に比べて (220) や (311) 面のピークが若干鋭くなっており、結晶内の応力による歪みが改善されていることがわかる。一方、20 min のアニーリングを施した試料（同図下段）では、(311) 面付近にスピネル構造以外のピークが現れることから、長時間のアニーリングによって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等が生成されたことが推測できる。

なお、アニーリング工程においても酸素とアルゴンの混合雰囲気によりアニーリング雰囲気を制御したが、TFF の磁気特性は酸素分圧が増すと飽和磁化が減少する傾向が観測されたが、その減少は数%程度であった。

以上の結果から、感温特性の優れた TFF は、1200°C、420 min、雰囲気 $\text{PO}_2 = 1\%$ の条件で焼成を行った後、400°C、1 min、雰囲気アルゴンという条件でアニーリングをすることで作製できることが分かった。

Fig. 8 は、上記の条件で作製した TFF と、バルク型感温磁性体およびスパッタ法で作製された感温磁性薄膜の飽和磁化の温度依存性を示す^{8) - 10)}。同図より、TFF の飽和磁化は、バルク型感温磁性体やスパッタ法で作製された感温磁性薄膜と同様に、温度が上昇すると減少することがわかる。また、TFF の飽和磁化は温度上昇と伴にほぼ直線的減少しており、スパッタ法で作製された感温磁性薄膜に類似している。0~60°C の温度変化に対して、TFF の飽和磁化は 46% 減少する特性を示す。しかし、TFF の飽和磁化 (0°C) は他に比べて 2/3 以下であり、また変化率は他の 1/2 程度である。TFF の主成分金属成分比は、それぞれ Mn : 20.5%, Zn : 8.8%, Fe : 70.7% であり、金属多層膜

に比べて Zn 成分が減少している。これは、焼成行程における Zn の蒸発等が考えられるが、そのため、TFF のキュリー温度は、他のフェリ磁性膜より高くなったものと思われる。

4. まとめ

以上、真空蒸着法で作製した感温フェリ磁性薄膜 TFF の作製方法、ならびに飽和磁化や保磁力等の磁気特性に対する作製条件の影響に関して報告した。

TFF はターゲットの作製が不要であり、蒸着装置も比較的簡単な構造であるため、スパッタ法に比べて低コストで作製できる。現在、スパッタ法以外にも、TFF の飽和磁化および保磁力は、焼成工程における温度、時間、雰囲気等に強く影響されることがわかった。また、焼成工程後にアニーリング処理を施すことで飽和磁化が増加することを確認した。作製された TFF の飽和磁化は、室温 (20°C) において、105 emu/cm³ を示し、0°C~60°C の温度変化に対して 46% 減少する特性を示した。

フェライト薄膜を作製する方法としては、スパッタ法以外にレーザーアブレーションやメッキ法等が報告されているが^{11) - 13)}、本方式は、現時点では、それらと同等の性能を有する薄膜を作製するには至っていないが、今後、所望のキュリー温度を再現するため、金属多層膜の形成や焼成工程等の最適化を行い、センサデバイスへの応用等について研究を進めていく予定である。

文 献

- 1) H. Hedge, P. Samarasekara, and F. Cadieu: *J. Appl. Phys.*, **75**, 6640 (1994).
- 2) M. F. Gillies, R. Coehoorn, and J. B. A. van Zon: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6855 (1998).
- 3) N. Hiratsuka, T. Miyazaki, K. Kakizaki, O. H. Kwon, and C. S. Bae: *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 3055 (2000).
- 4) M. Murakami, and H. Matsuki: Kannon Jiki Ouyou Kougaku, (Baifuukan, Tokyo, 1993).
- 5) H. Osada, A. Kanno, T. Kimura, Y. Yachi, S. Chiba, and K. Seki: Papers Tech. Meeting Magn., Sendai, 2000, *IEEEJ, MAG-00-77* (2000).
- 6) H. Osada, Y. Yachi, T. Shibuya, S. Chiba, and K. Seki: Papers Tech. Meeting Magn. and Linear., Morioka, 1999, *IEEEJ, MAG-99-93/LD-99-87* (1999).
- 7) H. Osada, M. Akai, Y. Yachi, T. Yoshida, S. Chiba and K. Seki: IEEE Intermag Conf., Kyongju, *IEEE Magnetic Society, FP-20* (1999).
- 8) Y. Ajishi, O. Ishii, H. Osada, and K. Seki: *Trans. IEEJ A*, **118-A**, 158 (1998).
- 9) Y. Ajishi, H. Osada, S. Chiba, H. Oka, N. Tayama, and K. Seki: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 685 (1998).
- 10) Y. Ajishi, Y. Yachi, S. Chiba, H. Osada, and K. Seki: *J. JSPM*, **45**, 727 (1998).
- 11) M. Abe, T. Ito, and Y. Tamaura: *Thin Solid Films*, **216**, 155, (1992).
- 12) W. Ishikawa, K. Takahashi, and M. Fujimoto: *J. Appl. Phys.*, **79**, 7080 (1996).
- 13) P. Papakonstantinou, R. Atkinson, and I. Salter: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 3283 (1995).

2001 年 10 月 4 日受理, 2002 年 1 月 17 日採録