反応スパッタ Fe_3O_4 膜の熱処理に伴う特性変化

Annealing Effects on Magnetic Properties of Sputtered Fe_3O_4 Films

太田 聡 電電公社 茨城電気通信研究所, 茨城県那珂郡東海村白方白根 162 (〒319-11)
S. Ohta Ibaraki Electrical Communication Laboratory, N.T.T.
162, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-11

The magnetic properties of sputtered iron oxide films have been studied. Fe_3O_4 films were directly formed by reactive sputtering of an Fe target in Ar- O_2 atmosphere, and were annealed in a temperature range from 265 to 345°C.

Coercive force H_c of the films at low temperatures increased with increasing annealing temperature, though the decrease in coercivity was reported for powder specimens. The values of H_c and M_r/M_s were also affected by crystallite orientation of the films. The relation between H_c and structure of the films was discussed.

1. はじめに

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜媒体は高密度磁気記録媒体として優れた特性を示すことから、近年実用化をめざした研究が盛んに行われている^{1)~4)}。媒体作製方法としては、反応スパッタまたは反応蒸着を用い直接 Fe_3O_4 膜を形成する方法^{2)~4)}や、また、いったん $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜を形成した後、 H_2 中還元で Fe_3O_4 膜にする方法⁵⁾がある。これらの Fe_3O_4 膜は酸化熱処理によって $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 媒体となる。

これまでに著者らは、量産性に優れた反応スパッタによる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 媒体の作製法について研究を行い、製造方法及び、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 媒体の電磁変換特性 (浮上量 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ で $D_{80}\sim 1020$, $\text{SNR}_{40}\sim 53\text{ dB}$) について報告した²⁾。しかし、今後さらに高密度化を図っていくためには高保磁力化をはじめとした媒体特性のいっそうの向上が必要である。スパッタ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 媒体の磁気特性は Fe_3O_4 膜形成条件の影響を受け、特に保磁力は大きく変化するが、その変化の原因は明らかになっていない。また、反応スパッタで直接 Fe_3O_4 膜を形成する方法においては、他の作製方法と比べ、膜が [111] 方向配向しやすいこと⁶⁾や、基板と強く密着する⁷⁾ことなどの特徴を持つが、この特徴と熱処理に伴う媒体の磁気特性変化との関係も明らかでない。

そこで、本報告では、スパッタで直接形成した Fe_3O_4 膜の特徴である [111] 方向配向性や、基板と膜との強い密着性に由来する内部応力に注目して、熱処理に伴う磁気特性の変化について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

Fe_3O_4 膜は RF スパッタ装置²⁾を用いて作製した。スパッタ室内のターゲット・基板・シールドマスクの位置関係を Fig. 1 に示す。スパッタ条件として、雰囲気を Ar-13% O_2 , 1.5×10^{-2} Torr. 電極間距離を 100 mm, 高周波電力密度を 6.2 W/cm^2 と一定にし、基板回転速度を 6 rpm と 12 rpm に変え、配向度の異なる⁸⁾試料を形成した。膜厚は約 $0.17\text{ }\mu\text{m}$, 膜形成速度は約 $40\text{ }\text{\AA}/\text{min}$ である。ターゲットとして純 Fe (99.9%), 基板としてスライドガラス、コーニングガラス (#2200, $E=9.5\times 10^{10}\text{ dyn/cm}$, $\nu=0.22$, $\alpha=7.4\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) を用い、Fig. 1 に示した $360\text{ mm}\phi$ アルミ合金基板につけてスパッタ Fe_3O_4 膜を形成した。これら Fe_3O_4 膜を 265°C から 345°C まで 20°C おきに各温度で 3 時間ずつ大気中熱処理を行った後、磁気特性・比抵抗・X線回折及び内部応力を測定した。磁気特性は VSM で測定し、比抵抗は 2 端子法で測定した電気抵抗値を広がり抵抗法で換算し

Fig. 1 Schematic illustration of electrode configuration in r.f. sputtering chamber.

て求めた。X線回折は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。また、内部応力は膜形成前の基板の曲率と成膜後・熱処理後の膜の曲率の差を光干渉法で測定し求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 スパッタ Fe_3O_4 膜の低温熱処理に伴う特性変化

Fig. 2 にスライドガラス上に形成したスパッタ Fe_3O_4 膜の熱処理に伴う磁気特性 (H_c , M_r/M_s , M_s) と比抵抗の変化を示す。図中、白丸は基板回転速度を 6 rpm (試料番号 S-1)、黒丸は 12 rpm (試料番号 S-2) にして作製した試料である。膜の配向度を、ランダム時の最大回折強度を示す (311) 面と配向する (222) 面の強度比 $I_{(222)}/I_{(311)}$ で表すと、試料 S-1, S-2 それぞれ 1, 10 である。なお、ランダムな時はこの値は 0.1 である。図から、配向度が 1 の試料 (S-1)、10 の試料 (S-2) とともに、熱処理に伴う飽和磁化の変化は少なく、角型比は約 0.6 から 0.8 まで増加し、また、保磁力は中間酸化状態でピークを示す。試料の配向度による相違については、同一熱処理温度で比較した場合、配向度の低い試料 (白丸) の方が、配向度の高い試料 (黒丸) に比べて保磁力は約 200 Oe、角型比は約 0.05 高く、膜中により大きな異方性が存在していることが考えられる。また配向度の低い試料は、飽和磁化も 3200 G と配向度の高い試料に比べて約 200 G 高く、磁気記録媒体として優れている。比抵抗値はスパッタ Fe_3O_4 膜から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜への酸化で約 4 けたほど増加し、また同一熱処理温度では配向度の高い試料が 1 けたほど高い値を示す。

この比抵抗値は熱処理に伴う膜の酸化度の目安となるため、以後、熱処理温度の代りに比抵抗値を用いて膜の

Fig. 2 Annealing temperature dependence of magnetic properties and resistivity for the samples S-1 and S-2 with different orientation degree.

Fig. 3 Resistivity versus internal stress, lattice plane distance, [111] orientation degree and crystallite size for the samples S-1 and S-2 with different orientation degree.

熱処理に伴う特性変化を整理した。

次に、膜の構造と内部応力の変化を測定し、磁気特性との関係を調べた。Fig. 3 に熱処理に伴う膜の構造と内部応力の変化の様子を示す。構造に関しては、X線回折による (311) 面、(222) 面の格子面間隔、配向性、及び、半値幅から求めた粒径を示す。

図中横軸は膜の比抵抗値を用い、熱処理に伴う Fe_3O_4 から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への酸化の程度として示した。結晶粒径は、熱処理前後で約 250 Å とほとんど変化はなく、本実験で行った 345°C 以下の熱処理の範囲では再結晶などによる粒成長は生じていない。また、基板垂直方向への結晶配向性については配向度 ($I_{(222)}/I_{(311)}$) の熱処理に伴う変化は少なく、熱処理後においてもスパッタで形成された配向性が維持されていることがわかる。一方、格子面間隔の値は、 Fe_3O_4 から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への酸化で減少し、配向度の低い試料の場合、(222) 面は 4.424 Å から 4.414 Å、(311) 面は 2.541 Å から 2.523 Å へと変化する。また、配向度の高い試料の場合 (222) 面は 4.421 Å から 4.414 Å、(311) 面は 2.532 Å から 2.522 Å と変化している。配向性の低い膜の方が格子面間隔の変化量が多い。このように、結晶面間隔が熱処理によって減少するのに対して粒径や配向性などの膜組織が変化しないことから、膜中に応力が生じ、熱処理温度とともに値が増加する。また、配向性の低い試料は面間隔の変化量が多いことから、より大きな内部応力が膜中に生じる。基板の曲率変化から求めた膜平均の内部応力は、配向性の低い試料に関し、スパッタ後の Fe_3O_4 膜の $1.5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜の $3.5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$

へ増加し、また、配向性の高い試料に関しては 7×10^8 dyn/cm² から 2.5×10^9 dyn/cm² へ引張応力が増加している。Fe₃O₄ 及び Fe₂O₃ を熱処理した中間酸化状態での磁歪定数は正である⁹⁾ ので、膜面方向に引張応力が存在すると面内に磁化容易方向が生じる。熱処理に伴う角型比の原因として膜中の張力が考えられる。膜の配向度の影響については、配向性の低い試料の方が配向性の高い試料に比べて 1×10^9 dyn/cm² ほど高い内部応力を示しており、試料 S-1 が S-2 に比べ高い H_c や M_r/M_{4K} の値を持つことと対応する。一方、保磁力が中間酸化状態でピークを示す現象については、微粒子試料などにおいて同様な観察がなされているが原因についての定説はない⁹⁾。また、薄膜の場合は粉末の場合と異なった因子の影響を受ける¹⁰⁾。そこで、更に詳しくスパッタ膜の保磁力の因子について調べるため、保磁力の温度変化を測定し検討した。

3.2 保磁力の温度変化

Fig. 4 に熱処理前後のスパッタ膜の保磁力の温度変化を示す。試料は S-1 (配向度 1) であり、図中 A, B, C は Fig. 2 中の A, B, C と対応し、それぞれスパッタ Fe₃O₄ 膜 ($\rho \sim 5 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$)、285°C 熱処理による中間酸化状態の膜 ($\rho \sim 1 \times 10^1 \Omega\text{-cm}$)、345°C 熱処理により保磁力のピークを越した膜 ($\rho \sim 6 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$) である。図から、各段階の試料とも測定温度の低下に伴って保磁力の値は増加し、77 K での保磁力の値は A のスパッタ膜から、B, C、と熱処理が進むのに伴いそれぞれ 1300, 1800, 2600 Oe と増加していることがわかる。また、その温度変化率 $(1 - H_{c(300K)}/H_{c(77K)})$ もそれぞれ 0.62, 0.70, 0.82 と増加しており、これまで微粒子試料について報告されている結果⁹⁾ と傾向が異なる。

Fig. 4 Temperature dependence of coercive force for (A) sputtered Fe₃O₄ film, (B) (C) annealed film.

Fig. 5 Resistivity versus coercive force at 77 K and $1 - H_{c300K}/H_{c77K}$ for the samples S-1 and S-2 with different orientation degree.

Fig. 6 Temperature dependence of saturation magnetization for sample S-1.

Fe₃O₄ 低温変態温度以下での保磁力の値、及び、保磁力の温度変化率の熱処理に伴う変化を配向度の異なる試料 S-1, S-2 に関して整理したのが Fig. 5 である 77 K の保磁力の値については、例えば比抵抗 $10^3 \Omega\text{-cm}$ の試料で比べてみると、配向性の低い試料、高い試料それぞれ約 2700 G, 2300 G の値を示し、配向度の相違による差は 400 Oe 約であり全体の値からみると小さい。77 K から室温への保磁力の減少率に関して、試料 S-1 はスパッタ Fe₃O₄ 膜の時の 0.62 から熱処理後 ($\rho = 10^3 \Omega\text{-cm}$) 0.80 のへ増加し、試料 S-2 は 0.67 から 0.82 へ増加している。配向度の影響は少ない。

このような熱処理した膜中に導入される保磁力の発生原因として、熱処理に伴う超常磁性粒子の出現、内部応力の増加、そして原子対の方向性配列効果が考えられる¹⁰⁾。

超常磁性粒子の出現に関しては、熱処理によるアモルファスの粒界の微結晶化の可能性がある。この場合は、磁化の温度変化が大きくなるので、ここでは試料 S-1 について熱処理前・後 (325°C) の熱磁化曲線を測定し、Fig. 6 に示した。外部磁場は 10 KG である。図から、熱処理後の膜に関して、スパッタ Fe₃O₄ 膜に比べ、温度による磁化の顕著な減少は観察されない。また、キュリー温度はスパッタ Fe₃O₄ 膜と熱処理後の膜について

Fig. 7 Temperature dependence of internal stress for sample S-2.

それぞれ 846 K, 860 K であり, 粉末 Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の文献値 848 K, 858 K に近い値を示した. これらの結果からは微細結晶の寄与は無視できると考えられる.

内部応力の寄与に関しては, 膜中の歪による逆磁歪効果から保磁力は $H_0 = 3\lambda\sigma/M^{10}$ で表される. S-2 について, 平均内部応力 (σ_f) の温度変化を Fig. 7 に示す. 測定温度範囲は室温から 420 K 付近である. 図中, 白丸はスパッタ Fe_3O_4 膜, 黒丸はそれを 285°C で低温酸化した試料である. スパッタ Fe_3O_4 膜の内部応力は温度の上昇とともに増加し, 熱処理後の膜は内部応力の温度変化量は少なくなる. 膜と基板の熱膨張係数が温度について一定と仮定して, 熱処理した膜の保磁力の 77 K での値への内部応力の寄与分を見積もると約 380 Oe となる. ただし, 磁化を 400 G, 内部応力を $3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$, 磁歪定数を 17×10^{-6} と^{8), 11)}した. 逆磁歪効果から見積もられる値は全体の十数%である. また室温での値への寄与は約 90% である.

原子対の異方配列の寄与については以下のように考えられる. スパッタ Fe 酸化物薄膜は粒成長方向に垂直な (222) 面 (酸素イオンの稠密面) の面間隔が狭くなっている. このような歪はスピネル構造における立方対称性をくずし低対称とすることで異方性の原因となる. 熱処理によって Fe_3O_4 から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へ反応が進む時, 鉄イオンと空孔が全体のエネルギーを下げるよう配列し冷却によって固着される. このようにして誘導される異方性は熱処理したスパッタ膜の保磁力の原因の一つと考えられる. 実験による確認は今後の課題である.

4. 結 び

反応スパッタ法で直接形成した Fe_3O_4 膜に関して, 酸化熱処理過程における磁気特性の変化について検討を行った. その結果, これまで微粒子 Fe 酸化物で報告されている挙動と異なり, 熱処理に伴い角型比, 低温での保磁力, 及び保磁力の温度変化率が増加した. そしてこれらの値はスパッタ Fe_3O_4 膜の結晶配向度の影響を受けること, また, スパッタ膜の (222) 面間隔は狭く歪み, 低温酸化とともに膜中の内部応力が増加していくことがわかった.

熱処理した膜の磁気特性に影響を及ぼす因子について定性的に検討した結果, 室温では膜中の張力に基づく逆磁歪効果, 低温ではイオン・空孔対の異方配列の効果の寄与が大きいことが考えられた.

本研究を進めるに当たり, 多くの御指導, 御助言をいただいた茨城電気通信研究所金属材料研究室吉井室長をはじめとして, 畠山調査役石井調査員に感謝の意を表します.

文 献

- 1) S. Hattori *et al.*: IEEE Trans. Magn., **MAG-15**, 1549 (1979).
- 2) Y. Ishii *et al.*: *ibid.*, **MAG-16**, 1114 (1980).
- 3) K. Nishimoto *et al.*: Proc. 3rd Intern. Conf. Ferrites, 588, (1980).
- 4) Y. Hoshi *et al.*: *ibid.*, 592, (1980).
- 5) Y. Bando *et al.*: *ibid.*, 602, (1980).
- 6) 太田ほか: 第 28 回応用物理学会講演 31 P-E-12 (1981).
- 7) 太田ほか: 昭和 56 年秋応用物理学会講演 9a-J-8 (1981).
- 8) M. Kaneko: IEEE Trans. Magn., **MAG-16**, 1319, (1980).
- 9) 小島ほか: 第 3 回応用磁気学会講演 24 PA-1 (1979).
- 今岡: 電気化学, **32**, 502 (1964), **34**, 39 (1966).
- 10) 飯田ほか: 磁性薄膜工学, 丸善, 127, 197L.
- 11) L. R. Bickford *et al.*: Phys. Rev., **99**, 1210 (1955).

1982 年 12 月 27 日受理, 1983 年 2 月 17 日採録