

# 低温結晶化スパッタ技術による高性能感温磁性材料の開発

加工技術課 岩坪 聡、評価技術課 土肥 義治、宇都宮大学 石井 清

## 1. はじめに

近年、局所的な温度を正確に測定するリモートセンシング技術の要望が高まっている。その解決としては、感温磁性材料を用いた温度センシングが有効である。感温磁性材料としては、スピネルフェライトのFeをZnやMgで置換した構造のZn系フェライトが適している。しかしながら、そのフェライト膜の作製には、基板温度を1000℃近い高温に設定しなければならず、薄膜材料としての実用化に問題があった。低温で膜の結晶性を向上させるには、膜の結晶成長を妨げない低運動エネルギー状態での膜堆積と同時に、電子などの照射による材料表面の局所的な加熱が不可欠である。

一方、Zn系の感温フェライト膜を反応性スパッタ法にて作製する場合、Feに低融点金属であるZnや反応性の高い金属であるMgを含むターゲットを作製することと、膜堆積速度の向上のために、直流電源による高速なメタリックモードで、アーキングの起きない状態の反応性の高いスパッタを行う必要がある。この場合、大電力が投入できるヒートショックに強い導電性の合金ターゲットと酸素の効率的な反応機構が不可欠であるが、従来の合金化技術では、それら元素を含む反応性スパッタに適した導電性の合金ターゲットを作製することはできなかった。

そこで、パルス通電加圧焼結法(PCPS)による反応性スパッタ用の複合ターゲットのニアシェイプでの作製と、図1に示す反応性ガスフロースパッタ(ホローカソードスパッタ)GFS法の実用とそのカソードの改良により、非加熱の基板で、この材料の結晶性のZn系のフェライト膜が作製できる方法を開発し<sup>[1]</sup>、作製した膜の構造と磁気特性の評価を行った。

## 2. 実験方法及び結果

真空中でターゲット材料粉体の粒界制御が可能なPCPSを用い、高密度Zn系フェライトの複合ターゲットを作製した。ターゲットの組成は、表1に示す量の粉体を混合した。複合ターゲットは、炭素型にその粉体を充填後、焼成温度700℃で加圧成型した。複合ターゲットの充填率は80.6%で、その抵抗は0.1Ωと、スパッタターゲットとして十分に低い値であった。表2に、複合ターゲットの側面を蛍光X線分析(XRF)した結果を示す。表1の粉体の比率よりFeが5 at.%程度少なく、Znが5 at.%多い組成になった。このことは、作製したターゲットには、粉体元素の分布が少しあることを示している。

図1に、本研究で使用したスパッタ装置の概略を示す。動作真空度は、約70 Paと非常に低い真空度で動作する。

図2に、そのターゲットの放電特性、ターゲット電流

$I_T$ と基板電流  $I_S$ の比  $I_S/I_T$ の比の関係を示す。キャリアガスとなるアルゴン流量  $F_{Ar}$ が200 sccm以上で、放電電流  $I_D$ が急激に上昇するホローカソードモードになることが分かった。基板電流の割合を示す  $I_S/I_T$ は  $F_{Ar}$ が100 sccm以上で  $I_T$ の増加にしたがって、単調に増加することが分かった。低温結晶化のための基板への電子アシストを行うためには、ホローカソードモードであるとともに、ガス導入のアノード電極より基板方向の方がインピーダンスが低くなることが重要になる。

表1 複合ターゲットの粉体の比率

	Fe	ZnO	Cu	MgO
atomic %	65.8	19.9	4.4	9.9

表2 XRFで測定した複合ターゲットの組成

	Fe	Zn	Cu	Mg
atomic %	60.14	25.97	4.11	9.78

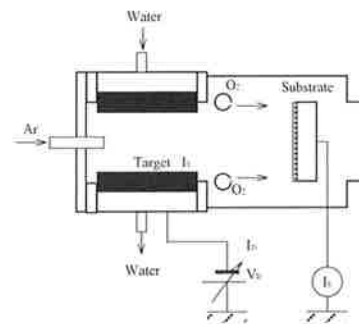
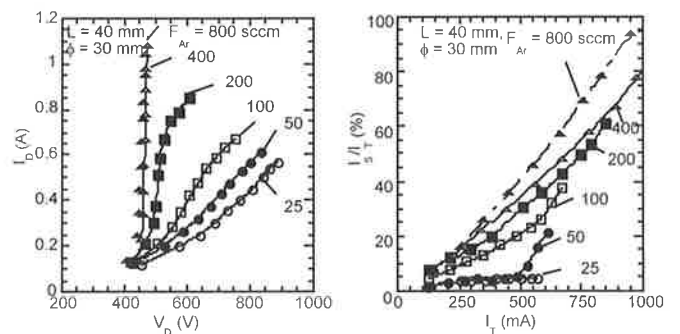


図1 本研究で使用した実験装置の概要



(a) 放電特性 (b) ターゲット電流  $I_T$ と基板電流  $I_S$ の比  $I_S/I_T$

図2 放電特性と基板電流の関係

図3に、膜堆積速度  $R_0$ と1 W当たりの電力効率  $R_{0W}$ の投入電力  $P_S$ 依存性を示す。 $R_0$ は、 $P_S$ が増加するに従って急激に増加し、 $P_S$ が600 Wで36 nm/minと非常に大きな膜堆積速度を得ることができた。さらに  $P_S$ を800 Wにす

ると、1時間あたり126回のマイクロアーキングが発生した。このカソードでは、最大600Wで動作できることが明らかになった。 $R_{D0}$ も、 $P_s$ が600Wまで直線的に増加する傾向があった。 $R_{D0}$ は本来 $P_s$ に依らず一定になるはずであるが、この結果はGFS法では、 $P_s$ が大きいほど効率よく膜が堆積できることを示している。そのために、高速な膜堆積のためには、本研究で作製したような大電力が投入できるターゲットが不可欠であることが分かった。

基板温度に関しては、 $P_s$ の増加に従ってターゲットからの熱輻射と、加熱されたガス流による温度上昇、さらに、電子線による加熱が加わるために、基板温度も上昇すると考えられるが、その値は最大でも120°C程度であった。

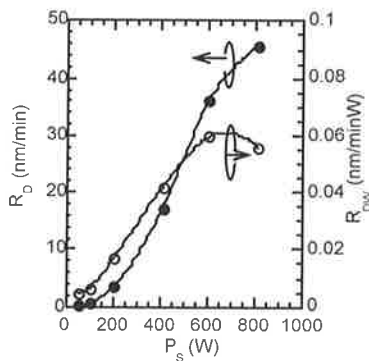


図3 膜堆積速度 $R_D$ の投入電力 $P_s$ 依存性

図4に、各種条件で作製された膜のX線回折パターンを示す。(a)は、 $F_{O_2}$ を0.25 sccmに設定し、 $P_s$ を変化させて作製した膜のX線回折パターンを示す。 $P_s$ が200W以下では、明確なピークは現れず、膜はアモルファス構造になっていることが分かった。 $P_s$ が200W以上で、膜にはヘマタイト $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の(104)ピークとZn系フェライト $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ の(311)ピークとが現れた。 $P_s$ が400Wでは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークが主になり、膜の酸化が進みすぎることが分かった。そこで、次に $P_s$ を400Wに固定して、 $F_{O_2}$

キーワード：低温結晶、スパッタ、薄膜、磁性

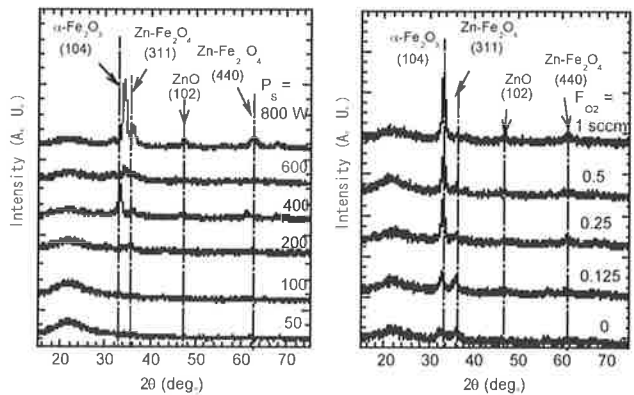
## Magnetic Properties of Zn-Ferrite Film Deposited by Sputtering with Feature of Good Crystallization at Low Temperature

IWATSUBO Satoshi, DOI Yoshiharu, ISHII Kiyoshi

Compound target of Zn-ferrite for high rate reactive sputtering was prepared by Pulse Current Pressure Sintering. Using the technique of low kinetic energy, electron bombardment and arc-free, The Zn-ferrite films of good crystallization was deposited at low temperature. The deposition rate of the sputtering apparatus was 36min/min. The films of the Curie point of 220°C were deposited. New reactive sputtering of high rate was developed.

を0~1 sccmの範囲で変化させた。その条件で作製したX線回折パターンを(b)に示す。作製した膜は $F_{O_2}$ の増加に従って、 $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ のピークより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークが大きくなる傾向があり、 $F_{O_2}$ が0.125 sccmで最も強い $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ のピークを得ることができた。

$P_s$ が600Wのときは、ピークがより急峻になり、さらに高い結晶性を示すものの、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の相も含む傾向を示した。そのときも $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ を作製するためには $F_{O_2}$ が0.125 sccmが最適であった。この条件で作製した膜のキュリー点は220°Cであった。



(a)  $P_s$ 依存性 (b) 酸素ガス流量 $F_{O_2}$ 依存性  
図4 作製された膜のX線回折パターン

### 3. まとめ

スパッタカソードの改良と高速な反応性スパッタ法に適した複合ターゲットの作製により、基板を非加熱で、Zn系フェライトを含む膜を作製することができた。この手法の他の結晶性酸化物の高速な膜堆積への応用が期待できる。

#### 「参考文献」

- [1] S. Iwatsubo and K. Ishii, "Structure and mechanical properties of  $\text{ZrO}_2$  films deposited by sputtering", The 9th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, ISSP2007 (2007)