

# コーン型ターゲットを用いた反応性 ECR スパッタ法による Ni-Zn フェライト薄膜の高速作製

## High-rate reactive-ECR-sputter-deposition of Ni-Zn ferrite thin films using conic sputtering target

山本節夫・荻田知治・栗巢普揮・松浦 満・下里義博\*・岡田繁信\*

山口大学工学部, 宇部市常盤台 2-16-1 (〒755-8611)

\*株式会社島津製作所, 秦野市掘山下 380-1 (〒259-1304)

S. Yamamoto, T. Ogita, H. Kurisu, M. Matsuura, Y. Shimosato\* and S. Okada\*

Faculty of Engineering, Yamaguchi Univ., 2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611

\*Shimadzu Corp., 380-1 Horiyamashita, Hadano 259-1304

In order to achieve high rate deposition of Ni-Zn ferrite thin-films in reactive sputtering, a conic target with a sputtering area of 750 cm<sup>2</sup> was equipped in an ECR (electron-cyclotron-resonance) sputtering apparatus. Highly oriented Ni-Zn ferrite thin-films with a saturation magnetization of 290 emu/cc, a low coercivity of 11 Oe, and a relatively small stress of  $4 \times 10^9$  dynes/cm<sup>2</sup> could be prepared at a substrate temperature of 250 °C and a high deposition rate of 44 nm/min. It was found that saturation magnetization and coercivity of the Ni-Zn ferrite thin-films strongly depend on the reduced process parameter: oxygen partial pressure divided by deposition rate.

**Key words:** ECR sputtering, Ni-Zn ferrite, ferrite thin-film, high deposition rate, low temperature sputtering

### 1. はじめに

電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance) (ECR) 現象を利用して生成したマイクロ波プラズマは、低ガス圧 ( $10^{-2}$ ~ $10^{-1}$  Pa) で放電可能、低いエネルギー(数 eV~数十 eV)領域でイオンエネルギーを制御することが可能、イオン化率が高い、などの特徴をもつ<sup>1)</sup>。最近、このプラズマを用いたスパッタ法 (ECR スパッタ法<sup>2,3)</sup>)による薄膜形成技術が各方面で使用されるようになり、プラズマ生成とスパッタ機構が独立していることによる制御性の良さ、制御範囲の広さ、大量の活性なプラズマの基板照射による薄膜形成時の効果的なアシストなど、その優れた特長が徐々に認められるようになってきた。特に、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化シリコン、チタン酸ストロンチウム、フェライトなど、各種の酸化物薄膜・窒化物薄膜の作製に応用すると、低い基板温度でも結晶性の良い薄膜が得られることが報告されている<sup>4)~6)</sup>。筆者らは、Co-Fe 金属ターゲットを用い、アルゴンと酸素ガス中での反応性 ECR スパッタ法によって、200 °C 以下の低い基板温度で、高い保磁力 3000 Oe を示す Co 含有スピネルフェライト薄膜垂直磁気記録メディアを作製することに成功している<sup>7)</sup>。ただし、従来型の ECR スパッタ装置を使用した場合の堆積速度は 1~2 nm/min. と非常に低い。そこで筆者らは、高速薄膜形成が可能な ECR スパッタ装置の開発を進めてきた。この ECR スパ

タ装置に 3 枚の 100 mm 角の平板型ターゲットを装備し、軟磁性の Ni-Zn フェライト薄膜を基板温度 200 °C、成膜速度 14 nm/min. で作製できるようになった<sup>9,10)</sup>。筆者らは、フェライト薄膜を使用した低背型のアイソレータ、サーキュレータの開発を目指しており、そこでは数ミクロンの厚みのフェライト薄膜が必要である。

本研究では、ECR スパッタ法による Ni-Zn フェライト薄膜の更なる成膜速度の向上を目指して、従来の平板型ターゲットを 2.5 倍の面積を持つコーン型の新ターゲットに変更し、その効果について検討した。ターゲット形状を平板型ターゲットからコーン型ターゲットに変更したことにより、いくつかの利点が期待できる。第一に、コーン型ターゲットはプラズマ引き出し口の全方位を覆うので、スパッタ有効面積を増加できる。また、コーン型ターゲットはプラズマ引き出し口の間際に配置できるので、高密度・高活性なプラズマを有効活用することが可能である。これらの二つのことより、成膜速度が増加する。加えて、平板型ターゲットは 120° の対称性しか持たないのに対して、コーン型ターゲットは軸対称であるので、磁気特性および膜厚の分布が改善されると期待される。

### 2. 実験方法

Fig. 1 に、本研究で用いた ECR スパッタ装置 (株島津製作所: SLC-75ES<sup>11)</sup>) の主要部の断面構造を示す。この ECR スパッタ装置は、磁気ヘッドの製造現場で DLC 保護膜の形成に使用されている ECR プラズマ CVD 装置 ((株) 島津製作所製 DLC-MR2, DLC-MR3<sup>8,12)</sup>) をベースとして、ECR マイクロ波プラズマ生成部と成膜チャンバーサイズはそのままに、スパッタターゲットおよびターゲットに印加するためのバイアス電源などを追加して、ECR スパッタ装置に改造したものである<sup>11)</sup>。実験の用途に使用するため、自動での基板搬送系は設けずに、ロードロック室を使ったマニュアル操作で基板交換を行なうようにした。高密度のプラズマ生成ができるように、高出力 (最大 900 W) のマイクロ波電源を用意した。また、マイクロ波電力を増した場合にも、マッチングをとりやすいように、マイクロ波をプラズマ生成室である円筒キャビティ内の軸方向に導入する方式をとっている。ターゲットは、プラズマ引き出し口のなるべく近

くに配置し、プラズマ生成室から発散するプラズマを高密度な領域で有効利用した。また、反跳アルゴンの影響は避けつつも成膜速度を上げるため、ターゲット面が基板に対して  $45^\circ$  を向いた配置 (on-axis に近い配置) にして、スパッタ原子の基板への飛来確率が高くなるようにした。スパッタターゲットをこの配置にしたことによって、市販の ECR スパッタ装置で使用している円筒型ターゲット<sup>5)</sup>に比べてマイクロ波導入用の石英窓がコンタミネーションによって汚れる恐れもなくなっている。

Fig. 2 に、従来の平板型ターゲットと今回の実験で初めて導入したコーン型ターゲットの写真とイラストを示す。従来のターゲットは、100 mm 角の平板型ターゲット 3 枚を (スパッタ有効総面積は 300 cm<sup>2</sup>)、円形のプラズマ引き出し口の周辺に  $120^\circ$  の角度間隔で、基板を  $45^\circ$  の方向に望むように開いて配置したものであった。これに対して今回導入したターゲットはコーン型で、このターゲットのスパッタ有効面積は従来のターゲットの約 2.5 倍の 750 cm<sup>2</sup> である。内径は 110 mm  $\phi$ 、外径は 220 mm  $\phi$ 、ターゲット面のスラント角は  $45^\circ$  である。つまり上底 55 mm、下底 110 mm、高さが 55 mm の台形の回転体の

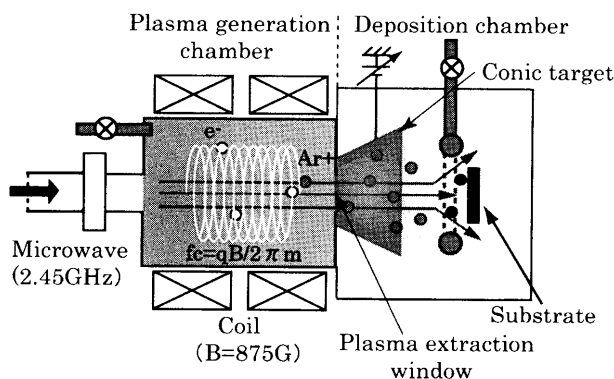


Fig. 1 Configuration of ECR sputtering apparatus.

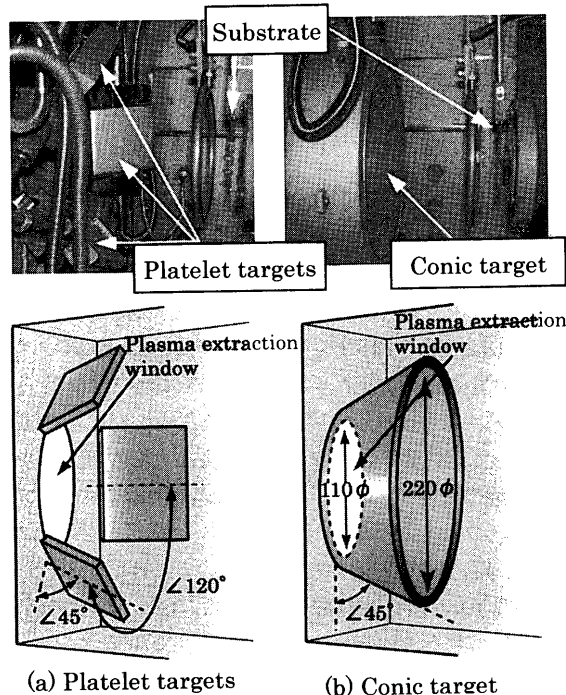


Fig. 2 Sputtering targets.

側面に相当する。ターゲットには金属ターゲットを使用し、組成は  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.4}$  (wt%) である。

基板加熱は特には行わなかったが、成膜中にプラズマ照射によって基板は自然に温度上昇し、定常状態に達したときの温度は  $250^\circ\text{C}$  程度であった。基板には熱酸化シリコン基板を使用した。作製した Ni-Zn フェライト薄膜の磁気特性の測定には、振動試料型磁力計 (VSM) を、結晶構造の解析には X 線回折装置 (XRD: Cu-K $\alpha$ ) を用いた。ミクロンオーダーのフェライト薄膜を必要とする磁気デバイスの応用には、応力が小さくなければデバイス加工プロセスにおいてフェライト薄膜が基板から剥離してしまう。そのため内部応力を評価しておくことは応用上重要である。基板の長さを  $2r$ 、厚みを  $d_s$ 、膜の厚みを  $d_f$ 、基板の変位を  $\delta$  とすると内部応力は、次のように示される。

$$\text{Stress} = \delta E_s d_s^2 / [r^2 3 (1 - \nu) d_f]$$

なお、 $E_s$  は基板のヤング率、 $\nu$  は基板のポアソン比である<sup>13)</sup>。

### 3. 実験結果

#### 3.1 マイクロ波投入電力・ターゲット電流の影響

ターゲット電流値は概ね、単位時間当たりにスパッタターゲットに飛来するアルゴンイオンの数に比例する。これを見積もるため、平板型ターゲットとコーン型ターゲットを使用した場合について、マイクロ波投入電力を 200 ~ 700 W の範囲で変化させ、ターゲット電流値を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。ターゲットへの DC 印加電圧は、-200 ~ -600 V の範囲で変化した。ターゲット電流はマイクロ波投入電力に比例して増加する。ターゲット電流はターゲット電圧には大きくは依存性していない。従来のスパッタ法である平行平板型スパッタ法やマグネトロンスパッタ法においては、ターゲット電流はターゲット印加電圧に強く依存する。スパッタ法によるこの違いは、ECR スパッタ法においては、プラズマが主としてマイクロ波によって生成され、ターゲット印加電圧とは独立して制御されるためである。

コーン型ターゲットにおけるターゲット電流のマイクロ波投入電力依存性の傾斜は、平板型ターゲットの場合の約 2.5 倍であった。これは、ターゲット面積が約 2.5 倍に増加したことを反

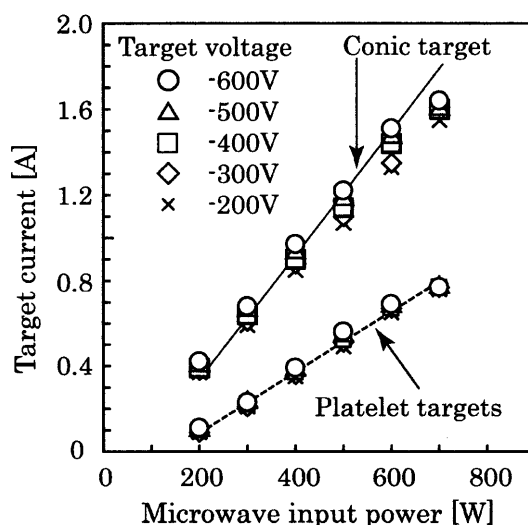


Fig. 3 Microwave input power dependence of target current in relation to target voltage.

映した結果である。大きなターゲット電流が得られることは、単位時間にターゲットを叩くアルゴンイオンの数が多いことを意味し、その分、スパッタ原子 (Ni, Zn, Fe) が増し、成膜速度が増大することが期待される。

### 3.2 Ni-Zn フェライト薄膜の特性

膜厚 400 nm の Ni-Zn フェライト薄膜を、Ar と O<sub>2</sub> のガスを導入した反応性スパッタによって作製した。Ar はプラズマ生成室に、O<sub>2</sub> は成膜室に、別々に導入して、ターゲット表面ができる限り酸化しないようにした。成膜時の全スパッタガス (Ar + O<sub>2</sub>) 圧は、 $5.5 \times 10^{-1}$  Pa 一定とした。平板型ターゲットでは、マイクロ波投入電力 500 W、ターゲット電圧 -350 V として作製した。またコーン型ターゲットでは、マイクロ波投入電力 600 W、ターゲット電圧 -400 V として作製した。それぞれのターゲットの場合について酸素ガス流量比を変化させ、最適条件を探索した。ここで、酸素ガス流量比は、酸素ガス流量の全ガス (Ar + O<sub>2</sub>) 流量に対する百分率として定義した。

Fig. 4 に、平板型ターゲットとコーン型ターゲットを用いた場合における、Ni-Zn フェライト薄膜の飽和磁化 ( $M_s$ ) と成膜速度の酸素ガス流量比依存性を示した。グラフの灰色の領域は、ターゲットと同組成の Ni-Zn フェライトのバルクの飽和磁化を示している。平板型ターゲットを用いた場合、酸素ガス流量比が 5 % の時、成膜速度が 14 nm/min. で飽和磁化 224 emu/cc を示す Ni-Zn フェライト薄膜が作製された。ターゲット面積が 2.5 倍に増加したコーン型ターゲットを用いた場合に、バルクと同じ飽和磁化を示す Ni-Zn フェライト薄膜を得るには、平板型ターゲットよりも 2.6 倍大きな酸素ガス流量 (13%) が必要であった。この酸素ガス流量の領域において、平板型ターゲットの時よりも約 3 倍高い成膜速度 44 nm/min. が得られた。またこの飽和磁化の領域では、平板型ターゲット及びコーン型ターゲットのどちらにおいても、Ni-Zn スピネルフェライトの単一相からなり、(400) 面が優先配向していた。ただし、コーン型ターゲットを使用した場合には、酸素ガス流量比が最適値 (13%) から 1% ずれただけで、回折線強度の著しい減少や Ni-Zn (101)

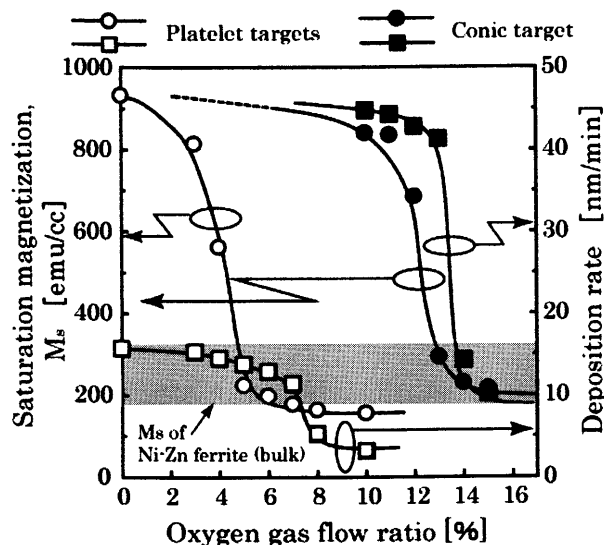
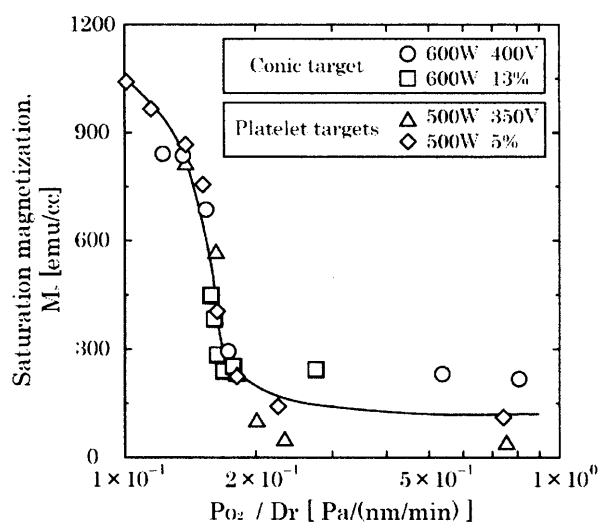


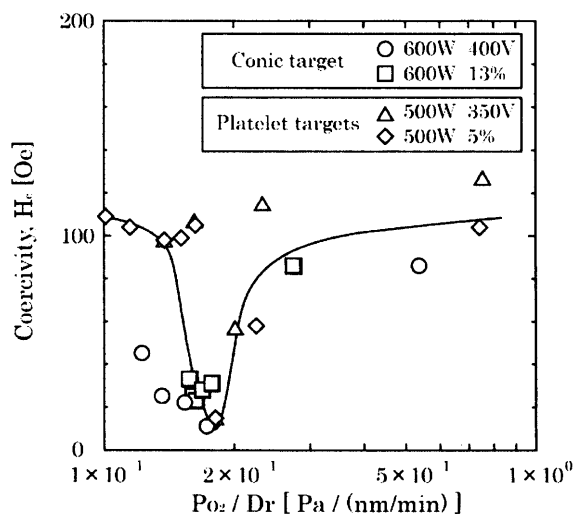
Fig. 4 Oxygen gas flow ratio dependence of saturation magnetization and deposition rate of Ni-Zn ferrite films.

面や Ni-Zn フェライト (511) 面など Ni-Zn フェライト (400) 面以外の面からの回折像の出現など、結晶性・結晶配向性が大きく劣化することが判明し、厳密なガス流量制御が必要であることがわかった。これは、金属ターゲットを用いた反応性スパッタであるため、薄膜中の酸素は酸素ガス流量比に依存するためである。また、Fig. 4 からわかるように、ターゲット表面の状態が金属と酸化物の間の遷移状態のときに所望の飽和磁化およびスピネル構造が実現され、酸素ガス流量によるターゲット表面状態の変化の影響を強く受けるためである。

磁気特性を成膜速度 ( $Dr$ ) 当たりの酸素ガス分圧 ( $P_{O_2}$ ) に対してプロットした結果を Fig. 5 に示す。ここで、酸素ガス分圧は、酸素ガス流量比 (%) とプロセス全ガス圧 (Pa) の積として定義した。この図には平板型ターゲット及びコーン型ターゲットを使用して、マイクロ波投入電力、ターゲット印加電圧、酸素ガス流量比をそれぞれ変化させて作製したすべての Ni-Zn フェライト薄膜のデータがプロットされている。



(a) Saturation magnetization



(b) Coercivity

Fig. 5 Relationships between magnetic properties and oxygen gas partial pressure ( $P_{O_2}$ ) normalized by deposition rate ( $Dr$ ).

成膜速度当たりの酸素ガス圧に対する飽和磁化と保磁力の両方の依存性ともに、一本の曲線で描けることがわかった。飽和磁化は、成膜速度当たりの酸素ガス分圧の増加に伴って減少している。Fig. 5 (a) より、Ni-Zn フェライトのバルクの飽和磁化である  $200 \sim 320 \text{ emu/cc}$  を実現するには、成膜速度当たりの酸素ガス圧を  $1.7 \times 10^{-1} \sim 2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa / (nm/min.)}$  の範囲にすることが必要とわかる。同図 (b) に示されるように、この範囲において、低い保磁力が得られた。この範囲以外では保磁力が大きな値をとった。これは成膜速度当たりの酸素ガス圧が、この範囲より少ないと Fe や FeO などが形成され、この範囲より多くなると  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  などの非磁性酸化鉄が形成されたことによる。

つまり、ターゲットを変更するなどして成膜速度が変化した場合においても、酸化度、磁気特性、結晶性が同等のフェライト薄膜を得るためには、成膜速度当たりの酸素ガス分圧を一定となるように調整することが重要である。

Fig. 6に、Ni-Znフェライト薄膜に内在する応力のターゲット印加電圧依存性の測定結果を示す。ターゲット電圧の増加とともに内部応力がマイナス側(圧縮応力)からプラス側(引っ張り応力)に増加する傾向があった。これには基板への飛来原子の運動エネルギーが増加したことが関与していると考えているが、正確な説明には、組成(酸化度)を厳密に制御した上で、飛来原子の運動エネルギーのみを変化させたときのフェライト薄膜の応力を測定してみるなどの更なる検討が必要である。ところで、所望の飽和磁化(バルクで予想される値  $180 \sim 320 \text{ emu/cc}$ )およびスピネル構造のNi-Znフェライト薄膜が得られるときのターゲット印加電圧は、平板型ターゲットでは  $350 \text{ V}$  近傍、コーン型ターゲットでは  $300 \text{ V}$  近傍のときだけであった。それ以外のターゲット印加電圧では、所望の飽和磁化およびスピネル構造のNi-Znフェライト薄膜が得られなかった。スピネル構造が得られたときの内部応力は  $4 \times 10^9 \text{ dynes/cm}^2$  程度であった。このオーダーの内部応力であれば、厚みが数  $\mu\text{m}$  程度の薄膜を作製した場合にも、薄膜が基板から剥離する恐れは少ない。よって比較的厚いフェライト薄膜を必要とするアイソレータやサーキュレータの用途にも使用できる可能性がある。

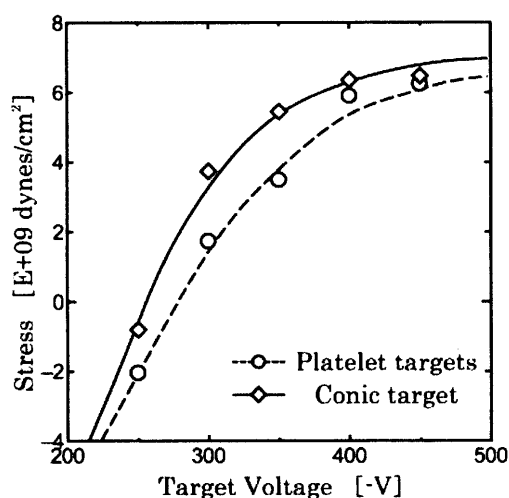


Fig. 6 Target voltage dependence of stress.

#### 4. まとめ

電子サイクロトロン共鳴 (ECR) マイクロ波を用いた反応性 ECR スパッタリング法によって、Ni-Zn フェライト薄膜の高速作製を試みた。従来の平板型ターゲットからコーン型ターゲットに変更することによって、 $44 \text{ nm/min.}$ の成膜速度を実現した。このとき、飽和磁化が  $290 \text{ emu/cc}$  で、保磁力が  $11 \text{ Oe}$  と低く、(100) 面が優先配向した Ni-Zn フェライト薄膜を作製できた。また、この ECR スパッタ装置では、ターゲット形状、堆積速度、マイクロ波投入電力、ターゲット印加電圧が変化しても、成膜速度当たりの酸素ガス圧を一定になるように調整すれば、ほぼ同じ磁気特性を示すフェライト薄膜の作製できるという指針が得られた。

**謝辞** 本研究の一部は、経済産業省 地域新生コンソーシアム研究開発事業「モバイル情報通信機器用フェライトの薄型化技術開発」として実施された。直江正彦東京工業大学名誉教授ならびに中村慶久東北大学教授より、貴重なご助言と激励をいただいた。心より感謝します。

#### 文 献

- 1) M. Matsuo, K. Ono, "Magnetic field gradient effects on ion energy for electron cyclotron resonance microwave plasma stream," *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, 25 (1988).
- 2) C. Takahashi, M. Kiuchi, T. Ono, S. Matsuo, "An electron cyclotron resonance plasma deposition technique employing magnetron mode sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, 2348 (1988).
- 3) T. Ono, C. Takahashi, and S. Matsuo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, L534 (1996).
- 4) O. Kinoshita: High Density Plasma Application Technologies, pp160-173 (Realize Inc, 1996).
- 5) S. Matsuoka, K. Ono, "ECR-sputtering deposition technique," *J. Magn. Soc. Jpn.*, 14, 554 (1991).
- 6) S. Miyake, K. Baba, I. Numata, "Low Temperature Synthesis of High Quality  $\text{SrTiO}_3$  Films," *J. Vac. Soc. Jpn.*, 45, 26 (2002).
- 7) K. Hirata, S. Yamamoto, H. Kurisu, M. Matsuura, T. Doi, K. Tamari, "Co-containing Ferrite Thin-Film Disk Prepared by Reactive Sputtering Method," *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, 48, 742 (2001).
- 8) J. Suzuki, M. Suzuki, S. Okada, "Chemical Vapor Deposition of Diamond-Like Carbon Films by ECR Plasma Method and Its Application to Magnetic Disk System," *Shimadzu Review*, 54, 135 (1997).
- 9) H. Wada, S. Yamamoto, H. Kurisu, M. Matsuura, Y. Shimosato, "Low-Temperature Sputter-Deposition of Ni-Zn Ferrite Thin Films Using Electron-Cyclotron-Resonance Microwave Plasma," *J. Magn. Soc. Jpn.*, 27, 363 (2003).
- 10) H. Wada, S. Yamamoto, H. Kurisu, M. Matsuura, Y. Shimosato: "Reactive ECR-Sputter-Deposition of Ni-Zn Ferrite Backlayers for PMR Media," *IEICE TRANSACTIONS on Electronics*, E86-C, 1846 (2003).
- 11) S. Yamamoto, S. Okada, *IDEMA JAPAN NEWS*, 55, (July, 2003).  
Web: [http://www.idema.gr.jp/news/news\\_home.htm](http://www.idema.gr.jp/news/news_home.htm).
- 12) N. Akita, Y. Konishi, S. Ogura, "Semiconductor and Flat Panel Display. DLC Deposition System for GMR Head and its Process Development," *Shimadzu Review*, 58, 59 (2001).
- 13) S. Kobayashi, N. Hosokawa, "buhin-debaisu no tameno hakumaku gijyutu nyumon (in Japanese)," p 149, (sougou densi syuppansya, 1992)

2004 年 10 月 27 日受理, 2004 年 3 月 11 日採録