

鉄過剰バリウムフェライト膜の垂直磁気異方性に対する基板温度と成膜後熱処理の影響

正員 平塚 信之[†] 非会員 東條 聡[†]
非会員 越川 衛一[†] 正員 藤田 実[†]

Substrate Temperature and Post-Annealing Effects on Perpendicular Anisotropy of Ba-Ferrite Films with Excess Iron Ions

Nobuyuki HIRATSUKA[†], Member, Satoshi TOJO[†], Eiichi KOSHIKAWA[†], Nonmembers and Minoru FUJITA[†], Member

あらまし RF マグネトロンスパッタ法によりバリウムフェライト薄膜を作製すると、膜中の Fe/Ba 原子比が 15~16 のとき、基板温度 (T_s) の相違により c 軸が膜面垂直方向に配向した膜、c 軸が膜面に配向した膜および c 軸が等方的な膜がそれぞれ得られた。そこで、それらの結晶配向の異なる原因を熱処理過程における薄膜の結晶相および構造を詳細に調べることに検討した。 $T_s=RT$ で作製した熱処理前の膜は膜中の Fe^{2+} の存在量が多く、かつ無秩序に存在した。この膜を熱処理すると、膜中への酸素の拡散が促進され、フェライト化反応が低温から開始したが、c 軸が膜面に配向した膜になった。 T_s が高くなるに従い、膜中の Fe^{2+} の存在量は減少し、 $\{110\}Fe_2O_3$ が結晶化した。この膜を熱処理すると、低温から Fe^{3+} が混在するため、バリウムフェライト生成開始温度が高くなり、c 軸が等方的な膜が得られた。 $T_s=750^\circ C$ で成膜すると、成膜時に $\{111\}Fe_2O_3$ が生成しており、それが熱処理過程で過渡的に Fe_3O_4 に変化し、更にバリウムフェライト中に固溶して c 軸が膜面垂直方向に配向した膜が得られた。

キーワード RF マグネトロンスパッタ法、薄膜、バリウムフェライト、成膜後熱処理、c 軸配向膜

1. ま え が き

近年、磁気記録技術は着実に発展し、面記録密度は 10 年で 10 倍の割合で向上してきた。しかし、次世代の情報処理システムには大容量で高速な情報記録デバイスやサブシステムが不可欠であり、高密度化への期待に際限がない。高密度記録に適した新しい記録方式として垂直磁気記録方式がある⁽¹⁾。その記録媒体としては六角板状バリウムフェライト塗布膜⁽²⁾が実用化されている。しかし、従来の塗布型磁気記録媒体はバインダーを用いるために磁性粉は分散され、高密度化に限界がある。一方、連続薄膜型磁気記録媒体は薄層化および高保磁力化が容易なため高密度磁気記録に適している。薄膜高密度磁気記録媒体としては Co 系合金連続薄

膜⁽³⁾が主に研究されているが、合金膜は耐傷性や耐蝕性に問題があるため、酸化物磁性薄膜の使用が望まれている。

マグネトブラムバイト型結晶構造のバリウムフェライトはその c 軸方向に大きな結晶磁気異方性をもち、保磁力および角型比が大きい。また、酸化物であるが故に機械的強度および化学的安定性に優れているので、高密度磁気記録媒体として有望である。

スパッタ法によるバリウムフェライト垂直磁化膜の作製に関しては多くの報告がある^{(4)~(7)}。しかし、垂直磁化膜を得るには、基板温度を高くする必要があり^{(4),(5)}、使用できる基板の制限および成膜装置の構成が複雑になり問題がある。一方、低温成膜後に熱処理してバリウムフェライト膜を作製する方法に関する報告⁽⁸⁾は少ない。しかも、垂直磁気異方性が生じる理由およびその生成機構は詳しく調べられていない。

筆者らも RF マグネトロンスパッタ法により基板温度

[†] 埼玉大学大学院理工学研究科、浦和市
Graduate School of Science and Engineering, Saitama University,
Urawa-shi, 338 Japan

(T_s) が比較的低い 350°C で膜組成を変化させてバリウムフェライト薄膜を作製した後、 $600\sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理して、垂直磁化膜、面内磁化膜および等方膜をそれぞれ得た。既に、Morisako らにより、化学量論組成付近でのバリウムフェライト膜の配向性は報告されているが、筆者らは膜中の Fe 原子と Ba 原子との比 (Fe/Ba) が $15\sim 16$ と鉄イオン過剰なとき、 T_s を変化させ、 $600\sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理することにより、c 軸が膜面垂直方向に配向した膜、c 軸が膜面内に配向した膜および c 軸が等方的な膜がそれぞれ得られることも確認した。しかしながら、このように c 軸の膜面に対する配向方向の異なる薄膜が生成する理由は、従来の報告では十分に説明できない。それは物理的蒸着装置の個性とその反応機構の複雑さに大きく依存するためと考えられる。そこで本研究においては、 T_s の相違により結晶配向の異なる膜が生成したので、その原因を熱処理過程における薄膜の結晶相および構造を詳細に調べることにより検討すると共に、その磁気特性を調べたので報告する。

2. 実験方法

薄膜の作製には RF マグネトロンスパッタ装置を用いた。スパッタ室内を 5.0×10^{-6} Torr (6.67×10^{-4} Pa) 以下に排気した後、Ar/ O_2 混合ガスを導入し、全ガス圧を 8.0 mTorr (1.07 Pa) および酸素ガス分圧を 0.2 mTorr (0.03 Pa) に調節し、スパッタを行い、石英ガラス基板上に薄膜をたい積させた。 T_s は室温 (RT) $\sim 750^\circ\text{C}$ の範囲で変化させ、投入電力は 200 W とした。また、ターゲットには $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 焼結円板 (90 mm ϕ) を用い、その上に 0 \sim 9 個の BaFe_2O_4 焼結円板 (17 mm ϕ) チップを置くことによりターゲット組成を変化させて、膜中の Fe/Ba 比を変化させた。成膜後、これらの膜を空气中で $600\sim 900^\circ\text{C}$ (T_a) で 5 時間熱処理した。

薄膜の磁気特性および磁化の温度依存性は 10 kOe (79 kA/m) の磁界を印加した振動試料型磁力計 (VSM) により測定した。結晶構造は X 線回折法 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418$ Å) により解析した。膜厚は触針式表面粗さ計により測定した。薄膜の表面形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。膜表面の原子の化学結合状態は光電子分光分析法 (ESCA) により評価した。膜組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDS) を用いて測定した。また、バリウムフェライト膜の c 軸の膜面垂直方向の配向の度合は Lotgering⁽⁹⁾

が用いた c 面配向指数、 $f_c=(p-p_0)/(1-p_0)$ (ここで、配向度 $p=\Sigma I(001)/\Sigma I(hk1)$ および粉末試料の配向度 p_0) により評価した。

3. 実験結果および検討

3.1 c 軸配向性の膜組成依存性

たい積した熱処理前の膜はバリウムフェライトが生成しなかった。そこで、熱処理することによりバリウムフェライト膜を作製した。以後報告するすべての膜において、熱処理過程における Fe/Ba 比の変化がないことを EDS で確認した。

図 1 は基板温度 $T_s=350^\circ\text{C}$ で成膜後、熱処理温度 $T_a=800^\circ\text{C}$ および 900°C で熱処理した膜の f_c の Fe/Ba 依存性を示す。バリウムフェライトの化学量論組成 (Fe/Ba=12) のとき、 f_c 値は小さい値になり、その前後で大きく変化する。Fe/Ba<12, すなわち膜中の Ba 濃度がバリウムフェライトの化学量論組成より高くなると f_c 値は大きくなり、c 軸が膜面垂直方向に配向する度合が強くなる。特に $T_a=900^\circ\text{C}$ で熱処理した Fe/Ba=8.9 の膜では 0.79 で最大となる。更に膜中の Ba 濃度が高くなる (Fe/Ba \leq 8.3) と結晶性の悪い等方的なバリウムフェライト相および BaFe_2O_4 相が形成されるために f_c 値は減少する。Fe/Ba=12 付近の膜では $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の単相が生成しているが、その結晶は等方的に成長しているため、 f_c 値は低下した。従来の報告^{(4),(5)} では化学量論組成付近では垂直磁化膜が得られたと述べられており、本実験の結果と異なる。それは、本実験が低い

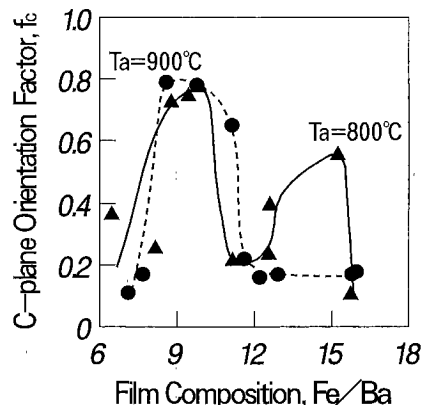


図1 c 面配向指数の膜組成依存性
Fig. 1 Film composition dependence of c-plane orientation factor (f_c) of the Ba-ferrite films prepared at substrate temperature of 350°C and then annealed at 800°C and 900°C for 5 hours.

T_s でたい積したことによると考えられる。一方、 $\text{Fe}/\text{Ba}>12$ 、すなわち膜中の Fe 濃度がバリウムフェライトの化学量論組成より高い膜の場合、 $T_a=800^\circ\text{C}$ で熱処理した膜の f_c 値は増大するが、これらの膜は $\{001\}$ 面のほかに $\{107\}$ 面が膜面に配向するために $\text{Fe}/\text{Ba}=15.3$ のとき $f_c=0.56$ になる。また、 $T_a=900^\circ\text{C}$ で熱処理した $\text{Fe}/\text{Ba}>12$ の膜は $\{110\}$ 面の回折強度も大きくなるために f_c 値は増大しない。

以上より、比較的低い T_s で成膜後、熱処理した膜は、膜中の Fe/Ba がバリウムフェライトの化学量論組成より高い膜および低い膜は c 軸が膜面垂直方向に配向しやすいことがわかった。 Fe/Ba が化学量論組成より低い領域の膜は、膜表面に微小なクラックによる欠損があり、適当でないと判断した。一方、膜中の Fe 濃度がバリウムフェライトの化学量論組成より高い膜に

おけるバリウムフェライトの生成過程とその垂直磁気異方性の生成機構との関連性は明らかではない。そこで、筆者らは膜中の Fe 濃度がかなり高い膜 ($\text{Fe}/\text{Ba}=15\sim16$) に焦点をあて、それをさまざまな T_s で作製し、それらの結晶構造および磁気特性を調べることにし、 T_s および成膜後熱処理がバリウムフェライト垂直磁化膜の生成に及ぼす影響を明らかにすると共に、その生成の原因を次に検討する。

3.2 c 軸配向性の基板温度依存性

図 2 は $\text{Fe}/\text{Ba}=15.3$ の膜を熱処理温度 $T_a=700^\circ\text{C}$ 、 800°C および 900°C で熱処理した膜の f_c 、膜面に対して垂直方向に磁界を印加して測定した保磁力 ($H_{c\perp}$) および磁化 ($M_{\perp(10k)}$) の基板温度 T_s 依存性を示す。 $T_a=800^\circ\text{C}$ および 900°C で熱処理した膜の f_c 値は $T_s=600^\circ\text{C}$ 以下ではほとんど 0 であるが、 $T_s=700^\circ\text{C}$ で作製した膜の f_c 値は増加し始め、 $T_s=750^\circ\text{C}$ で作製した膜のそれは 0.68 になる。以上の結果より、 T_s が高くなると c 軸が膜面垂直方向に配向する度合いが強くなることを確認された。 $T_a=700^\circ\text{C}$ 、 800°C および 900°C で熱処理した膜の $H_{c\perp}$ は T_s に依存せずほぼ一定であるが、 $T_s=750^\circ\text{C}$ で急激に減少する。 $T_a=700^\circ\text{C}$ で熱処理した膜の $M_{\perp(10k)}$ は T_s の増加に従い減少する。これは高い T_s で成膜後、低い T_a で熱処理するとバリウムフェライトが生成しにくいことによる。 $T_a\geq 800^\circ\text{C}$ で熱処理した膜の $M_{\perp(10k)}$ は $T_s\geq 450^\circ\text{C}$ で増大する傾向を示す。これは $T_s\leq 450^\circ\text{C}$ で作製した膜では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相が

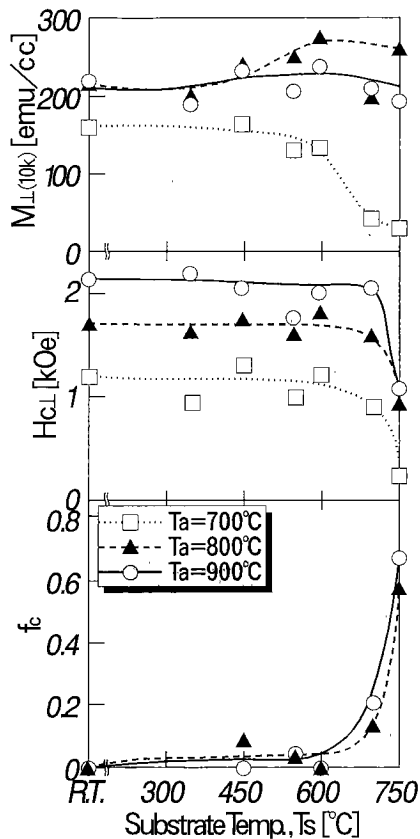


図 2 c 面配向指数、保磁力および磁化の基板温度依存性
Fig. 2 Substrate temperature dependence of c-plane orientation factor (f_c), coercivity ($H_{c\perp}$) and magnetization ($M_{\perp(10k)}$) of the Ba-ferrite films annealed at 900°C for 5 hours.

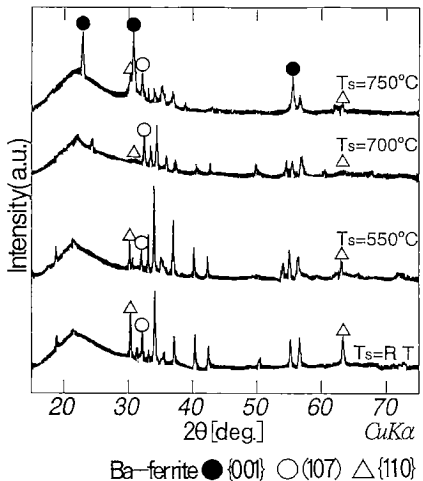


図 3 各基板温度で作製した膜の X 線回折図
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ba-ferrite films prepared at various substrate temperatures and then annealed at 900°C for 5 hours.

生成するためであり、次節で詳細に述べる。

異なる基板温度で作製した Fe/Ba=15.3 の膜を 900°C で 5 時間熱処理した後の結晶相を図 3 に示す。ここでは、図 2 において f_c 値が最大となった熱処理温度 $T_a=900^\circ\text{C}$ で熱処理した膜を例示してある。基板温度 $T_s=\text{RT}$ で作製した膜は {110} 面が膜面内に主に配向した膜である。 $T_s=550^\circ\text{C}$ および 700°C で作製した膜は

{110} 面が膜面内に配向する度合いが弱まり、等方的な膜になる。そして、 $T_s=750^\circ\text{C}$ で作製すると、 {001} 面が膜面内に配向した、すなわち、 c 軸が膜面に対して垂直方向に配向した膜が得られる。

すべてのバリウムフェライト膜の磁化の温度依存性を測定し、キュリー温度を調べたところ、 $450 \pm 10^\circ\text{C}$ であり、単結晶およびバルクのそれらと一致した。Morisako らは基板温度が $230 \sim 500^\circ\text{C}$ で成膜し、バリウムフェライト膜の結晶構造および磁気特性における成膜後熱処理の影響について調べた。それにより成膜後熱処理した膜は六方晶の優先配向が認められないこと、バリウムフェライトの結晶化する温度が基板温度に依存しないこと、および膜の磁気的異方性は等方的であることを報告した⁽⁸⁾。しかし、これらの結果は本論文の結果には一致しない。これは筆者らの作製した膜の組成が Fe/Ba=15.3 と鉄過剰であることによるところが多いと考えられる。

以上述べたように基板温度 T_s により膜面に対する c 軸の配向方向が著しく変化したので、この原因の一つとして膜の積層時の構造および形態が T_s によりそれぞれ異なると考えた。そこで、 T_s の異なる、すなわちたい積条件の異なる膜の熱処理過程を詳細に調べることにより、バリウムフェライト膜の結晶配向の異なる原因を検討した。

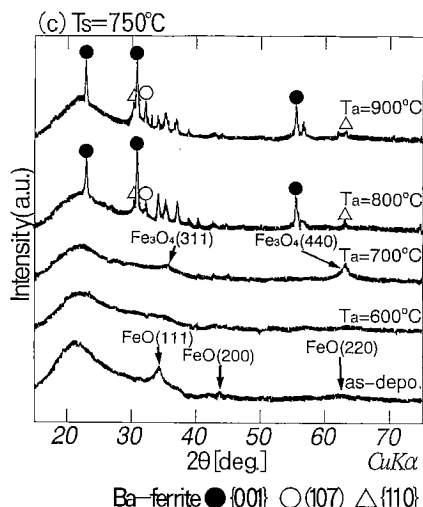
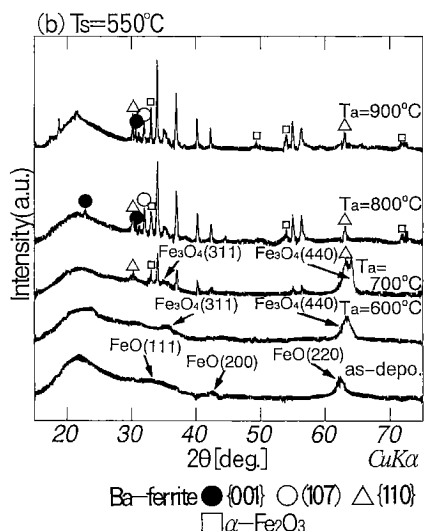
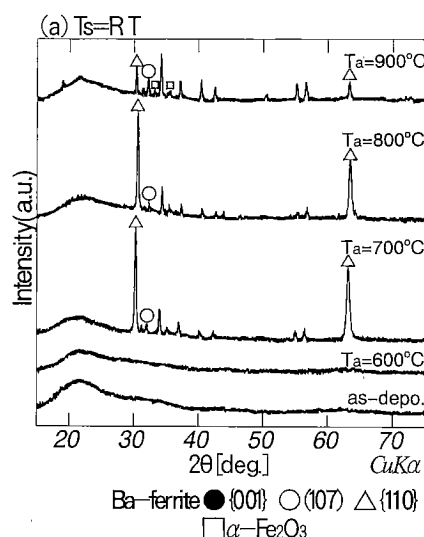


Fig. 4 各基板温度で作製した膜の結晶相と結晶配向の熱処理温度依存性
Fig. 4 Annealing temperature dependence of crystal phases and orientation of the Ba-ferrite films prepared at various substrate temperatures: (a) $T_s=\text{RT}$, (b) $T_s=550^\circ\text{C}$, (c) $T_s=750^\circ\text{C}$.

3.3 結晶相および配向性の熱処理温度依存性

図4は基板温度 T_s が RT (a), 550°C (b) および 750°C (c) で作製した $\text{Fe}/\text{Ba}=15.3$ の膜の熱処理過程における X 線回折図を示す。図4(a)において, $T_s=RT$ で作製すると, 熱処理前の膜および熱処理温度 $T_a=600^\circ\text{C}$ で熱処理した膜は非晶質な膜となり, $T_a\geq 700^\circ\text{C}$ で熱処理するとバリウムフェライト膜となる。 $T_a=700^\circ\text{C}$ および 800°C で熱処理すると $\{110\}$ 面が膜面内に強く配向した膜となる。 $T_a=900^\circ\text{C}$ で熱処理すると配向の度合は弱くなるが, $\{110\}$ 面が膜面内に配向した膜となり, また $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も生成する。図4(b)に示すように $T_s=550^\circ\text{C}$ で作製した熱処理前の膜は 62.3° にブロードなピークが存在する。このほかにも 34° および 43° 付近にも極めてブロードなピークが存在するので, この生成物はウスタイト (Fe_xO) と推定される。JCPDS カード (No. 6-615) によると, FeO のピークは, (111) 面が $I/I_0=0.8$, $2\theta=36.1^\circ$, (200) 面が $I/I_0=1.0$, $2\theta=42.0^\circ$ および (220) 面が $I/I_0=0.6$, $2\theta=60.8^\circ$ であることを考慮すると, 生成した Fe_xO は (220) 面が膜面内に配向する度合が強い。これを $T_a=600^\circ\text{C}$ および 700°C で熱処理しても (220) 面が膜面内に配向した Fe_xO は残存しており, しかも, その回折角度は $63^\circ\sim 64^\circ$ の間で徐々に増大する。これは立方晶型の Fe_xO ($a=4.31\text{ \AA}$) から同じく立方晶型の Fe_3O_4 ($a=8.39\text{ \AA}$) に変化したことを示唆する。すなわち, Fe_xO から過渡的にスピネル構造の生成物が生じる。この過渡的に生成した Fe_3O_4 は (440) 面が膜面内に強く配向している。また, $T_a=700^\circ\text{C}$ で熱処理した膜はバリウムフェライトも結晶化し始める。 $T_a\geq 800^\circ\text{C}$ で熱処理すると等方的なバリウムフェライト膜となり, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も生成する。図4(c)に示す $T_s=750^\circ\text{C}$ で作製した熱処理前の膜では (111) 面が膜面内に強く配向した Fe_xO が存在する。 $T_a=600^\circ\text{C}$ で熱処理すると Fe_xO は消失し無秩序な膜となる。そして, $T_a=700^\circ\text{C}$ で熱処理すると 63.2° および 36° 付近にピークが出現する。これは (440) 面が膜面内に主に配向したスピネル構造をした生成物である。 $T_a\geq 800^\circ\text{C}$ で熱処理すると, スピネル構造の生成物は六方晶型構造に固溶して, c 軸が膜面に対して垂直方向に強く配向したバリウムフェライト膜が形成される。

以上の結果より, 基板温度 $T_s=RT$ で成膜し熱処理すると, 低い熱処理温度 T_a からバリウムフェライト膜が生成するが, c 軸が膜面内に強く配向した膜が得られる。 $T_s=550^\circ\text{C}$ で成膜し熱処理するとバリウムフェライトの生成開始温度は高くなり, c 軸が等方的に存在す

るバリウムフェライト膜が得られる。これは T_s が高くなると, c 軸が膜面に対して垂直方向に配向する度合が強まることにより, 結果的には c 軸が膜面に対して面内方向に配向したものと垂直方向に配向したものが混在した状態になることを示唆する。 $T_s=750^\circ\text{C}$ で作製した膜を熱処理すると c 軸が膜面に対して垂直方向に配向した膜が得られる。このように基板温度および熱処理温度により c 軸の膜面に対する配向方向が著しく異なるのは, 成膜時の膜に生成する Fe_xO および熱処理過程で過渡的に生成する Fe_3O_4 が関与することによると考えられる。すなわち, 成膜時に Fe_xO が生成しないと c 軸が膜面内に配向した膜となり, 逆に成膜時に $\{111\}\text{Fe}_x\text{O}$ が存在し, その後熱処理過程で過渡的に Fe_3O_4 が生成し, 更にバリウムフェライト中に固溶すると c 軸が膜面垂直方向に配向した膜が得られる。Gerard らはスパッタ法により作製した膜は成長初期で $\{111\}\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成し, これを熱処理すると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化し, 700°C 以上で熱処理すると六方晶フェライトになると報告した^{(6),(7)} が, 結晶配向との関連については言及していない。

以上述べたように, c 軸が膜面垂直方向に配向した膜を作製するためには成膜時における $(111)\text{Fe}_x\text{O}$ および熱処理過程における Fe_3O_4 の生成が重要であることがわかったので, 次に膜中の Fe イオンの価数に注目し, その変化を ESCA を用いて調べた。基板温度 $T_s=RT$ および 750°C で作製した膜の熱処理過程における ESCA スペクトルを図5(a)および(b)にそれぞれ示す。 Fe^{2+} および Fe^{3+} が単独で存在する場合は 709.3 eV および 710.7 eV にそれぞれ $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ のピークが出現すること, および Fe^{2+} が Fe^{3+} に変化するに従いそのピーク位置が高エネルギー側にケミカルシフトすることが知られている⁽¹⁰⁾。図5(a)に示すように, $T_s=RT$ で作製した熱処理前の膜および熱処理温度 $T_a=600^\circ\text{C}$ で熱処理した膜には主に Fe^{2+} が存在する。このように膜中に Fe^{2+} の存在が確認されたが, 図4(a)に示したように Fe_xO の結晶相は確認できなかった。従って, この Fe^{2+} は無秩序な状態で膜中に存在すると考えられる。 $T_a=700^\circ\text{C}$ で熱処理すると, $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ のピーク位置が高エネルギー側にケミカルシフトする。これは膜中に Fe^{3+} が主に存在することを意味する。図4(a)に示した X 線回折図と併せて考慮すると, このように Fe^{2+} および Fe^{3+} が存在するとバリウムフェライトが結晶化し, しかも単相で存在すると考えられる。更に T_a が高くなると, ピークの高エネルギー側が膨れて, 明らかに Fe イオン

の化学結合状態が変化したことを示唆する。これは図 4 (a) に示したように α -Fe₂O₃ が生成するためである。図には示さなかったが、 $T_s=550^\circ\text{C}$ で作製した膜の熱処理過程の ESCA スペクトルは $T_s=RT$ のそれらとほぼ同様であったが、この熱処理前の膜の Fe_{2p} 電子スペクトルには Fe_xO が生成したことが認められた。図 4 (b) の結果も併せて考慮すると、 T_s が高くなることにより成膜時に Fe_xO が結晶化することがわかった。また、 $T_s=750^\circ\text{C}$ で作製すると、図 5 (b) に示すように、熱処理前の膜には Fe²⁺ が主に存在する。これは図 4 (c) に示

した Fe_xO の存在と対応する。 $T_a=600^\circ\text{C}$ で熱処理すると、Fe³⁺ が増加し、Fe²⁺ は減少する。この時点で図 4 (c) に示したように Fe²⁺ は無秩序な状態になるが、その理由はこの ESCA の結果からは判明しない。 $T_a=700^\circ\text{C}$ で熱処理した膜の Fe_{2p} 電子スペクトルは Fe²⁺ と Fe³⁺ のピークを重ね合わせた形であり、両者が混在している。このことは図 4 (c) に示した $T_a=700^\circ\text{C}$ で熱処理した膜の結晶相が Fe₃O₄ であることに一致する。 $T_a\geq 800^\circ\text{C}$ で熱処理した膜中には Fe³⁺ が主に存在することが確認され、バリウムフェライトが単相で存在する。このことも図 4 (c) に示した X 線回折図の結果と一致する。

次に、バリウムフェライトの生成しやすさを検討する。成膜時の膜中に Fe²⁺ が存在した方が熱処理中に膜中への酸素の拡散が促進される。しかも、基板温度 $T_s=RT$ で作製した膜のように Fe²⁺ が無秩序に存在した方が低温での熱処理でバリウムフェライトが生成しやすくなる。しかし、c 軸が膜面に対して垂直方向に配向した膜は得られない。 $T_s=750^\circ\text{C}$ で作製した膜は低い熱処理温度 T_a から Fe³⁺ が混在し、熱処理中に酸素が取り込まれにくくなるため各イオンの移動が制御され、

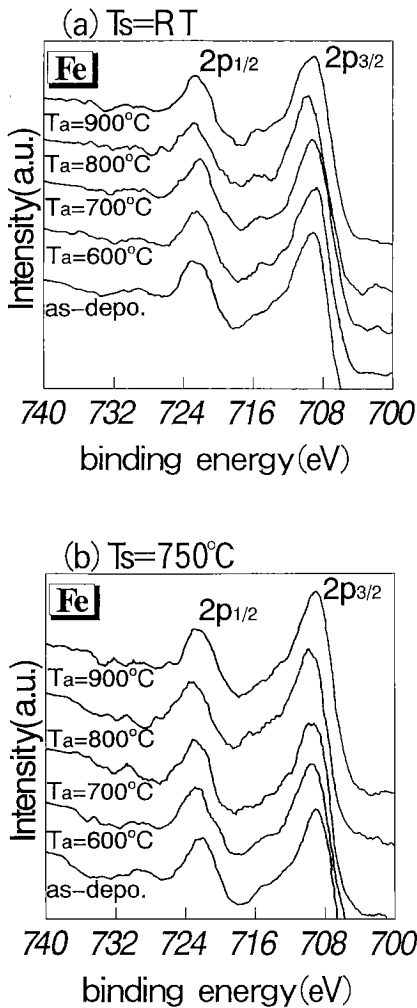


図 5 各基板温度における Fe_{2p} 電子の結合エネルギーの熱処理温度依存性

Fig. 5 Annealing temperature dependence of the binding energy of Fe_{2p} electron of the Ba-ferrite films prepared at various substrate temperatures: (a) $T_s=RT$, (b) $T_s=750^\circ\text{C}$.

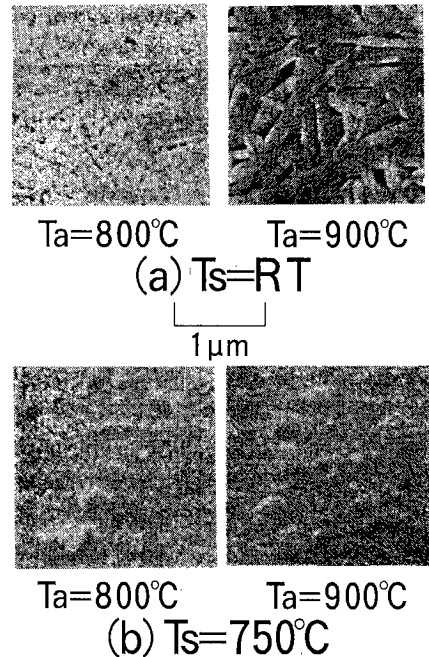


図 6 各基板温度で作製した膜の表面 SEM 写真

Fig. 6 SEM photographs of the surface of Ba-ferrite films prepared at various substrate temperatures: (a) $T_s=RT$, (b) $T_s=750^\circ\text{C}$.

バリウムフェライトの生成が遅れると考えられる。

図6は、 $T_s=RT$ (a)および 750°C (b)で作製した膜の表面SEM写真を示す。図6(a)の表面SEM写真に示すように、 $T_s=RT$ で作製した膜を $T_a=800^\circ\text{C}$ および 900°C で熱処理した膜は $\{1010\}$ 面が膜表面に平行になっていると推定できる。すなわち、c軸は膜面に平行になっている。図6(b)に示すように、 $T_s=750^\circ\text{C}$ で作製した膜を $T_a=800^\circ\text{C}$ および 900°C で熱処理した膜の表面SEM像は平板状であり、c面が膜表面に平行にそろっていると考えられる。

これらのことを総合的に考慮すると、バリウムフェライトのc軸の膜面に対する配向方向を支配しているのは、成膜時に存在する Fe^{2+} イオンであり、しかも、その Fe^{2+} イオンが無秩序状態で存在するとc軸が膜面に平行に配向した膜となる。また、 $\{111\}\text{Fe}_2\text{O}_3$ が成膜時に既に生成しており、それが熱処理過程で Fe_3O_4 になり、その後バリウムフェライト中に固溶するとc軸が膜面に対して垂直方向に配向した膜が得られることがわかった。

4. む す び

(1) 鉄イオンが過剰($\text{Fe}/\text{Ba}=15.3$)なバリウムフェライトをRFマグネトロンスパッタ法により基板温度 T_s が RT から 750°C までの範囲で成膜後、熱処理すると、バリウムフェライト膜の結晶配向、およびバリウムフェライト生成開始温度が著しく異なった。そこで鉄過剰バリウムフェライトのc軸配向状態を T_s および T_a の異なる膜の結晶相について詳細に調べた。

(2) T_s の異なる膜を熱処理してバリウムフェライトが生成し始める温度は、 $T_s=RT$ の膜で熱処理温度 $T_a=700^\circ\text{C}$ となった。 T_s が高くなるに従い、その生成開始温度は高くなり、 $T_s=750^\circ\text{C}$ で成膜後に熱処理するとそれは 800°C となった。このような T_s の相違により生成開始温度が変化するのは次のように考えられる。すなわち、成膜時の膜中の Fe^{2+} の存在量は T_s が低いときは多く、かつ無秩序に存在する。 T_s が高くなるに従い Fe_2O_3 が結晶化し、同時に膜中の Fe^{2+} の存在量は徐々に減少する。従って、 Fe^{2+} が多く、かつ無秩序に存在すると、熱処理中に膜中への酸素の拡散が促進され、フェライト化反応が低温から開始する。しかし、 T_s が高くなると、 Fe^{3+} が混在し、酸素が取り込まれにくくなるため各イオンの移動は少なくなり、バリウムフェライト生成開始温度が高くなる。

(3) $T_s=RT$ で作製した成膜時の膜は Fe^{2+} が

Fe_2O_3 に結晶化せず無秩序に存在し、これを熱処理するとc軸が膜面に強く配向した膜になった。 $T_s=550^\circ\text{C}$ で作製した膜はc軸が膜面に配向したものと膜面垂直方向に配向したものが混在した等方的配向となった。 $T_s=750^\circ\text{C}$ で作製した膜は成膜時に $(111)\text{Fe}_2\text{O}_3$ が存在しており、熱処理過程で過渡的に Fe_3O_4 が生成された。このスピネル相は更に高い T_a で熱処理すると六方晶型構造に固溶し、c軸が膜面垂直方向に配向したバリウムフェライト膜が得られた。

文 献

- (1) Iwasaki S. and Nakamura Y.: "An analysis for the magnetization mode for high density magnetic recording", IEEE Trans. Magn., **MAG-13**, 5, pp. 1272-1277 (1977).
- (2) Yamamori K., Tanaka T. and Jitoshio T.: "Recording characteristics for highly oriented Ba-ferrite flexible disks", IEEE Trans. Magn., **MAG-27**, 6, pp. 4960-4962 (1991).
- (3) Iwasaki S., Nakamura Y. and Ouchi K.: "Perpendicular magnetic recording with a composite anisotropy film", IEEE Trans. Magn., **MAG-15**, p. 1456 (1979).
- (4) 星 陽一, 松岡茂登, 直江正彦, 山中俊一: "対向ターゲット式スパッタによるC軸配向Ba-フェライト膜の構造と磁気特性", 信学論, **J66-C**, 1, pp. 9-16 (1983).
- (5) 森迫昭光, 松本光功, 直江正彦: "高周波スパッタ法によるBaフェライト薄膜の作製およびその特性", 信学論, **J69-C**, 7, pp. 902-910 (1986).
- (6) Gerard P., Lacroix E., Marest G., Dupuy M., Rolland G. and Blanchard B.: "Annealing effect on the properties of crystalline barium hexaferrite films", J. Magn. Mat., **83**, pp. 13-14 (1990).
- (7) Lacroix E., Gerard P., Marest G. and Dupuy M.: "Substrate effects on the crystalline orientation of barium hexaferrite films", J. Appl. Phys., **69**, 8, pp. 4770-4772 (1991).
- (8) Morisako A., Matsumoto M. and Naoe M.: "Post-annealing effects on crystal structure and magnetic properties of Ba-ferrite sputtered films", Proc. 6th. Int. Conf. on Ferrites (ICF6), pp. 436-439 (1992).
- (9) Lotgering F. K.: "Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structure - I", J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, pp. 113-123 (1959).
- (10) Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F. and Muilenberg G. E.: "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation (1979).

(平成6年3月28日受付, 7月21日再受付)



平塚 信之

昭44北大・理・化学卒。同年富士電気化学(株)入社。昭51埼玉大学工学部電子工学科助手。昭63同助教授。平5同教授。現在、機能材料工学科教授。工博。この間、フェライト、光磁気記録材料、アモルファス磁性酸化物膜およびガスセンサの研究に従事。電気学会、日本応用磁気学会、粉体粉末冶金協会、電気化学協会各会員。



東條 聡

平4埼玉大・工・電子工学卒。平6同大学院理工学研究科博士前期課程了。在学中、バリウムフェライトスパッタ薄膜の研究に従事。同年花王(株)入社。現在に至る。



越川 衛一

平3埼玉大・工・電子工学卒。在学中、バリウムフェライトスパッタ薄膜の研究に従事。同年共同印刷(株)入社。以来、磁気カードの開発に従事。



藤田 実

昭54埼玉大・理工・電子工学卒。昭56同大学院修士課程了。同年共同印刷(株)入社。以来、磁気カード、光カードなどの開発に従事。平5埼玉大・大学院理工学研究科博士後期課程了。工博。応用物理学会、日本応用磁気学会、粉体粉末冶金協会各会員。