

反応性パルス DC スパッタリング成膜における BiFeO₃系強磁性・強誘電薄膜の高品位作製の指針

Guidelines for fabrication of high quality BiFeO₃ based multiferroic thin films in pulsed DC reactive sputtering method

武田航太郎・山本大地・吉村哲[†]

秋田大学 大学院理工学研究科 革新材料研究センター, 秋田県秋田市手形学園町 1-1 (〒010-8502)

K. Takeda, D. Yamamoto, and S. Yoshimura[†]

Research Center of Advanced Materials for Breakthrough Technology, Graduate School of Engineering Science, Akita University,
1-1 Tegatagakuen-machi, Akita City 010-8502, Japan

BiFeO₃ based thin films with ferromagnetism were fabricated by using a pulsed DC reactive sputtering method. Guidelines on sputtering targets for fabricating the films are discussed in regard to obtaining high-quality BiFeO₃ based thin films. By using a target with a low oxide content (low molar ratio of oxide) and thus good conductivity, it is possible to suppress the charging and arc discharge on the surface of the target and enable high-energy sputtering. As a result, high-quality BiFeO₃ based thin films with a high saturation magnetization were formed. By using a target with a high oxygen content (including oxides with a high oxidation valence), the generation of oxygen vacancies that degrade the ferroelectric properties is suppressed, and pinning sites that suppress domain wall movement are then also suppressed. As a result, high-quality BiFeO₃ based thin films with good ferromagnetic properties could be formed.

Keywords: Multiferroic thin film, pulsed DC reactive sputtering method, sputtering target

1. はじめに

フェライトや窒化鉄などに代表される酸化物や窒化物磁性体には、大きな結晶磁気異方性や大きな飽和磁化などの優れた物性を示すものが多い。Bi フェライト(BiFeO₃)は室温で強誘電・反強磁性を有するマルチフェロイック特性を有しており¹⁾、革新的な次世代電子材料として期待されている。本材料において、Bi³⁺をBa²⁺で置換することでFe³⁺の一部がFe⁴⁺となり、反強磁性からフェリ磁性となることで強磁性と強誘電性が発現することが報告されている²⁾。また、FeをCoで置換することによっても強磁性と強誘電性が発現することが報告されている^{3), 4)}。このような強磁性・強誘電材料は、印加電界 E による磁化 M の方向制御、印加磁場 H による電気分極 P の方向制御が可能とされているため、電界駆動型磁気デバイスへの応用が期待されている^{5), 6), 7), 8)}。我々の研究グループでは本材料を用いた薄膜を、電界記録型のハードディスクドライブや、電界記録型の磁気細線メモリなどへ応用することを目指し研究を行っている。このように電界駆動型の磁気記録デバイスに使用する場合、高信号出力化などの観点から高い飽和磁化が求められる。以前、本研究グループでは RF スパッタリング法を使用して(Bi,Ba)FeO₃ 薄膜を作製していたが、その飽和磁化の最大値は(Bi,Ba)FeO₃ 粉末の飽和磁化の半分程度の 60 emu/cm³ しか示さなかった⁹⁾。これは(Bi,Ba)FeO₃ 薄膜の結晶化が不十分であったことが原因と考えられる。そこで、薄膜を高品位に作製するため、RF スパッタリング法に代えて、反応性パルス DC スパッタリング法¹⁰⁾を用いて(Bi,Ba)FeO₃系薄膜の作製を試みた。逆パルス電圧(+)をターゲットに周期的に印加することで、ターゲット表面の帯電によるアーク放電を抑制する、近年確立された手法であ

る。その結果、反応性パルス DC スパッタリング法で作製した薄膜の飽和磁化は、最大 92 emu/cm³ となり、大幅な向上が見られた。また、反応性パルス DC スパッタリング法で作製した薄膜は、RF スパッタリング法で作製した薄膜に比べ、成膜速度は 5 倍程度、抵抗値は 20 倍程度となり、他の特性に関しても大幅な向上が見られた¹¹⁾。また、本検討において、反応性パルス DC スパッタリング法を用いた場合、成膜電力が高く、周波数が低い条件で作製された薄膜の方が、結晶化が促進しており、より高い飽和磁化を示した。これは高いエネルギーを有するスパッタ粒子を離散的に基板に到達させることで、スパッタが OFF の間に原子の基板表面拡散が促進したためだと考えられる。この反応性パルス DC スパッタリング法において、RF スパッタリング法で使用していた絶縁体である、Bi-Ba-Fe-O ターゲットを用いて薄膜作製を行うと、ターゲットの抵抗が非常に大きいことから、プラズマ着火時のみならずプラズマ着火後においても非常に多くのアーク放電が生じた。それに加えて、作製した薄膜において Bi がまったく含まれず、作製したい組成の薄膜を作製できなかった。そのため、先の実験では、特別に作製した導電性の Ba-Fe-O ターゲットに Bi シートを配置したものをを用いて薄膜作製を行った。よって、反応性パルス DC スパッタリング法におけるターゲットの詳細な検討が必要となっている。

一方で、導電性のターゲットを用いて酸化物薄膜を作製する場合、薄膜中において酸素欠損が生じやすくなることが懸念される。BiFeO₃系薄膜の酸素欠損は、誘電特性を劣化させることが報告されており¹²⁾、この特性は、電界駆動型の磁気記録デバイスへの応用にきわめて重要である。通常の DC 電源および本パルス DC 電源を用いる場合の反応

性スパッタリング成膜において、薄膜中酸素濃度を増大させて酸素欠損を抑制する手法のひとつとして、成膜プロセスガスにおける酸素分圧を増大させることが挙げられるが、Ar と O₂ の分圧比が 7 : 3 で成膜した場合の成膜速度は 0.0733 nm/s であったのに対し、5 : 5 で成膜した場合、成膜速度は 0.0380 nm/s と半分程度となり、酸素分圧の増大に伴い成膜速度が遅くなることが判った。また、5 : 5 で成膜した場合には、薄膜中の Bi 含有量がゼロとなり、薄膜組成の制御が極めて難しくなるなどの問題が見られた。以上のことから、成膜プロセスガスにおける酸素の導入は、Ar と O₂ の分圧比で 7 : 3 が限界であると言え、成膜プロセス中の酸素分圧の増大以外の手法での薄膜中酸素濃度の増大を図る必要がある。

そこで本研究では、反応性パルス DC スパッタリング法において作製された薄膜での、プラズマ安定性および磁気特性におけるターゲット導電性依存を明らかにすることと、薄膜の磁気・誘電特性におけるターゲット中酸素濃度依存を明らかにすることを目的とした。これによって、強磁性・強誘電 BiFeO₃ 系薄膜のパルス DC スパッタリング成膜における高品位作製の指針ができ、より効率的に高品位の薄膜が作製できるようになると期待できる。

2. 実験

2.1 導電性の異なるスパッタリングターゲットを用いた場合の薄膜作製

(Bi,Ba)FeO₃(BBFO)薄膜(膜厚 200 nm)を、反応性パルス DC スパッタリング法を用いて、熱酸化膜付き Si 基板上に Ta(5 nm)/Pt(100 nm)の下地層¹³⁾を成膜した後、積層膜として作製した。積層膜は基板温度として、Ta を室温、Pt を 300°C、BBFO を 695°C で成膜した。さらに、BBFO 薄膜のペロブスカイト構造の形成を促進させるために、成膜時の薄膜に VHF プラズマ照射を施した。BBFO 薄膜の成膜には、Fe 粉末と Ba-Fe-O 粉末とを焼結させて作製した、酸化物の含有量が異なる(導電性が異なる)3 種類のターゲットに、Bi シートを配置したものを用いた。それぞれのターゲットに含まれる酸化物含有量の割合は、14, 17, 20 mol%である(それぞれのターゲット名を便宜上 Ox-14, Ox-17, Ox-20 とする)。スパッタリング電源には ULVAC 社製の反応性 SPUTTER 用 DC PULSE 電源 DPG-5P を用いた。パルス周波数および逆パルス印加(スパッタ OFF)時間を、5~250 k Hz および 0.4~5 μs の範囲で変化させることができる本電源は、アーク放電の回数をカウントできる機能も有している。反応性パルス DC スパッタリング法におけるパルス条件として、周波数を 200 kHz、電力を 150 W、ON : OFF 比を 3 : 2 で固定して成膜を行った。成膜プロセスガスにおける Ar と O₂ の分圧比は前記の観点から 7 : 3 で固定し、全圧を 10 mTorr とした。

2.2 酸素濃度の異なる導電性スパッタリングターゲットを用いた場合の薄膜作製

(Bi,Gd)(Fe,Co)O₃(BGFCO)薄膜(膜厚 200 nm)を、反応性パルス DC スパッタリング法を用いて、BBFO 薄膜の場合と同様の積層構造および基板温度、VHF プラズマ照射により作製した。Bi フェライト(BiFeO₃)の Bi を Gd で置換することによっても強磁性・強誘電が発現することが報告されている¹⁴⁾。BGFCO 薄膜の成膜には、Gd-Fe-O 粉末、Fe 粉末、Co 粉末を焼結させて作製した導電性ターゲットに、Bi シートを配置したものを用いた。使用したターゲットの組成は、Fe 粉末 : Co 粉末 : GdFeO₃ 粉末を 7 : 3 : 2 の mol 比で混合させて焼結作製したターゲット(G1O3)と、Fe 粉末 : Co 粉末 : Gd₃Fe₅O₁₂ 粉末を 8 : 4 : 1 の mol 比で混合させて焼結作製したターゲット(G1O4)の 2 種を用いた。反応性パルス DC スパッタリング法におけるパルス条件として、周波数を 100 kHz、電力を 150W、ON : OFF 比を 3 : 2 で固定して成膜を行った。

2.3 薄膜の特性評価

作製した薄膜の組成分析は、エネルギー分散型 X 線分光器(EDS)により、磁気測定は、振動試料型磁力計(VSM)により、結晶構造および結晶性の評価は XRD により行った。誘電測定は、BGFCO 積層膜の最表面に Pt ドット状電極(φ 100 μm)を成膜した後に、強誘電体特性評価システムにより行った。

3. 結果

3.1 薄膜の結晶構造、磁気特性およびプラズマ安定性におけるスパッタリングターゲット導電性依存

前述の通り、反応性パルス DC スパッタリング法では、逆パルス電圧(+)の印加によりターゲット表面の帯電を抑制する効果があるため、ターゲットには導電性を有することが必要であるが、どの程度の導電性が必要かについては、全くわかっていない。これをふまえて、薄膜の結晶構造、磁気特性および成膜中のプラズマ安定性におけるターゲット導電性の依存性を調べた。

まず、各 Ox-14, Ox-17, Ox-20 ターゲットにおけるシート抵抗を測定した結果、数 Ω/sq, 数十 Ω/sq, 数 kΩ/sq 程度であった。次に、導電性が異なる各 Ox-14, Ox-17,

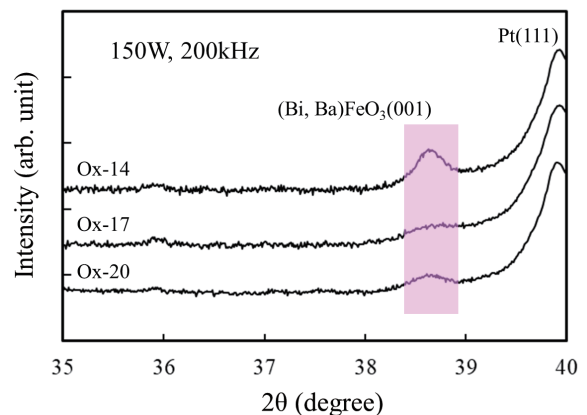


Fig. 1 XRD profiles of Bi-Ba-Fe-O films on Ta/Pt layer fabricated with various sputtering targets.

Ox-20 ターゲットを用いて作製した薄膜の、組成、結晶構造の評価を行った。EDS による組成分析の結果は、Ox-14 ターゲットを用いて作製した薄膜では、 $(\text{Bi}_{0.46}\text{Ba}_{0.54})_{0.35}\text{Fe}_{0.65}\text{O}_x$ 、Ox-17 ターゲットを用いた場合には、 $(\text{Bi}_{0.50}\text{Ba}_{0.50})_{0.40}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_x$ 、Ox-20 ターゲットを用いた場合には、 $(\text{Bi}_{0.49}\text{Ba}_{0.51})_{0.44}\text{Fe}_{0.56}\text{O}_x$ となった。また、Fig.1 にこれらの薄膜の XRD による結晶構造の評価結果を示す。図中の色付けされた領域が $(\text{Bi,Ba})\text{FeO}_3(001)$ の回折ピークであり、それ以外の $(\text{Bi,Ba})\text{FeO}_3$ の回折ピークは観測されなかった。これらのことから、いずれのターゲットで作製した薄膜においても、 BiFeO_3 系単相薄膜が形成されており、かつ、酸化物含有量が少なく導電性が高いターゲットを用いることにより、結晶性が向上することが確認された。

Fig.2 に、導電性が異なるターゲット：Ox-14, Ox-17, Ox-20 を用いて作製した薄膜の飽和磁化のターゲット中酸化物含有量依存性を示す。酸化物含有量が少なく導電性が高いターゲットを用いると飽和磁化は高い値を示し、その値は 62 emu/cm^3 だった。なお、過去の我々の実験結果¹¹⁾ に対して飽和磁化が小さい理由は、今回用いたパルス周波数が最適値より高く結晶化の促進が不完全であったからと考えられる。そして、導電性が悪くなると、飽和磁化は急激に減少し、半分以下の値になった。

導電性が悪くなると飽和磁化が減少する要因を調べるために、電源に付属のアーク放電の回数をカウントできる機能を用い、各ターゲットを用いた時のプラズマの安定性を調べた。Ox-14 ターゲットの場合では、プラズマ着火時およびプラズマ着火後においてもアーク放電は全くカウントされなかったが、ターゲット中の酸化物含有量が多く導電性が低い Ox-17, Ox-20 ターゲットの場合では、プラズマ着火直後の数秒間に数十回、プラズマ着火以降においても断続的に数百回のアーク放電が観測された。これらのことから、ターゲットに導電性があっても、その値が低い場合では、逆パルス電圧(+)の印加によってもターゲット表面の帯電を完全に抑制することは出来ないこと、その帯電

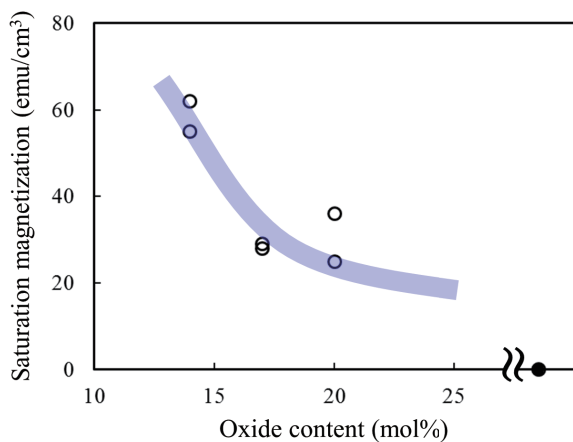


Fig. 2 Dependence of saturation magnetization of $(\text{Bi,Ba})\text{FeO}_3$ films on oxide content in sputtering target.

により高エネルギーのスパッタ粒子が生成されずに結晶化が阻害されたことが示唆される。また、アーク放電の発生は、デバイスの製造を考えた際、欠陥部の生成を原因とする不完全動作や不良品が発生しやすいなどの問題に発展する恐れがある観点からも、できるだけ発生を抑制する必要があると思われる。

以上より、本反応性パルス DC スパッタリング法において、できるだけ導電性の良いターゲットを用いることで、ターゲット表面での帯電やアーク放電が抑制されることから、結晶性が良く高品位な薄膜が形成され、高い飽和磁化を示す薄膜が作製できたと考えられる。

3.2 薄膜の結晶構造および磁気・誘電特性におけるスパッタリングターゲット中酸素濃度依存

これまでの議論から、ターゲットには、導電性が高い、つまりターゲット中酸化物含有量 (酸化物の mol) 比が少ないものが良いことがわかった。しかしながら、ターゲット中酸化物含有量を単純に減少させると、薄膜中酸素欠損が生じやすくなることが懸念される。この影響を調べるために、ターゲットの作製時に用いる酸化物の mol 比を少なく維持しながら、酸化価数が異なる酸化物 (GdFeO_3 粉末および $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 粉末) を用いたターゲット (G103 および G104) を作製して実験を行った。

3.1 の BBFO 薄膜と同様に、まず、各 G103, G104 ターゲットにおけるシート抵抗を測定した結果、いずれも数 Ω/sq 程度であった。次に、酸素濃度が異なる各ターゲットを用いて作製した薄膜の、組成、結晶構造の評価を行った。EDS による組成分析の結果は、G103 ターゲットを用いて作製した薄膜では、 $(\text{Bi}_{0.48}\text{Gd}_{0.52})_{0.36}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{0.64}\text{O}_x$ 、G104 ターゲットを用いた場合には、 $(\text{Bi}_{0.52}\text{Gd}_{0.48})_{0.36}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{0.64}\text{O}_x$ となった。また、Fig.3 にこれらの薄膜の XRD による結晶構造の評価結果を示す。図中の色付けされた領域が $(\text{Bi,Gd})(\text{Fe,Co})\text{O}_3(001)$ の回折ピークであり、それ以外の $(\text{Bi,Gd})(\text{Fe,Co})\text{O}_3$ の回折ピークは観測されなかった。これらのことから、いずれのターゲットで作製した薄膜においても、 BiFeO_3 系単相薄膜が形成

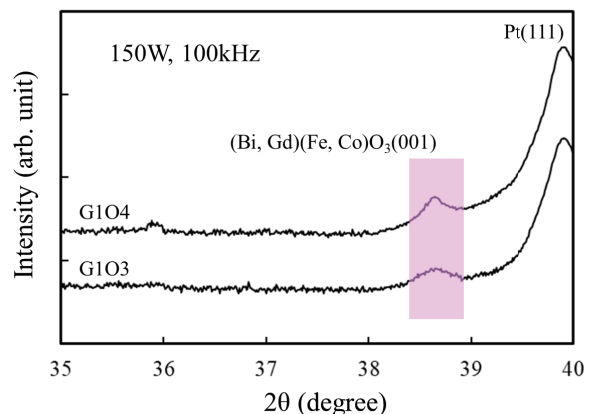


Fig. 3 XRD profiles of Bi-Gd-Fe-Co-O films on Ta/Pt layer fabricated with various sputtering targets.

されており、かつ、酸素濃度が高いターゲットを用いることにより、結晶性が向上することが確認された。

Fig.4, Fig.5 に、酸素濃度の異なる 2 つのターゲットを用いて作製した BGFCO 薄膜の膜面内および垂直方向の磁化曲線を示す。飽和磁化はいずれの薄膜試料においても、 80 emu/cm^3 程度の比較的高い値が得られた。保磁力に関しては、いずれの薄膜試料においても、膜面垂直方向に大きな保磁力が得られたが、酸素濃度が高い G104 ターゲットを用いて作製した薄膜の方が小さい値を示した。Fig.6, Fig.7 に、同薄膜の誘電特性を示す。G103 ターゲットを用いて作製した薄膜では、明瞭なヒステリシスが確認できなかったことから、常誘電性を有していると思われる。また、図には示していないが、同一薄膜試料内の別素子の測定においては、印加電界を大きくする途中において絶縁破壊がしばしば起こる傾向も見られた。一方で、G104 ターゲットを用いた場合の薄膜では、図に示した素子を含めほとんどの素子において原点对称性が良く明瞭なヒステリシスが得られたことから、強誘電特性が示唆される。使用したターゲットにより強誘電特性の違いが生じた要因として、酸

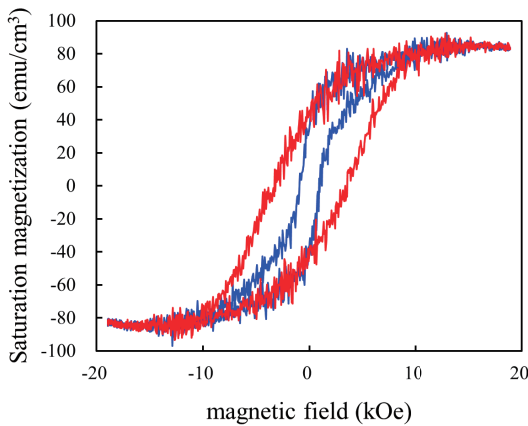


Fig. 4 M - H curves (red line: out-of-plane, blue line: in-plane) of $(\text{Bi,Gd})(\text{Fe,Co})\text{O}_3$ film fabricated with target G103.

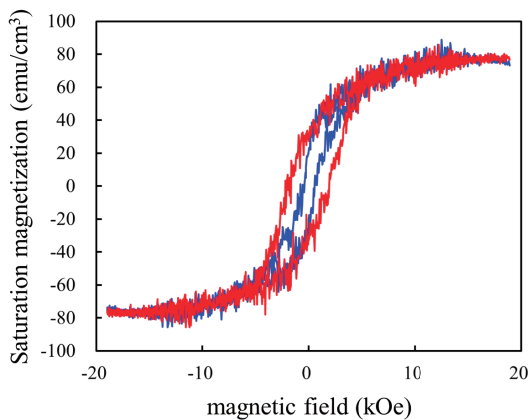


Fig. 5 M - H curves (red line: out-of-plane, blue line: in-plane) of $(\text{Bi,Gd})(\text{Fe,Co})\text{O}_3$ film fabricated with target G104.

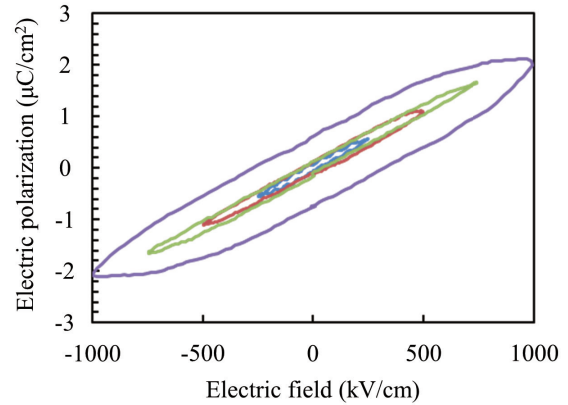


Fig. 6 P - E curves of $(\text{Bi,Gd})(\text{Fe,Co})\text{O}_3$ film fabricated with target G103.

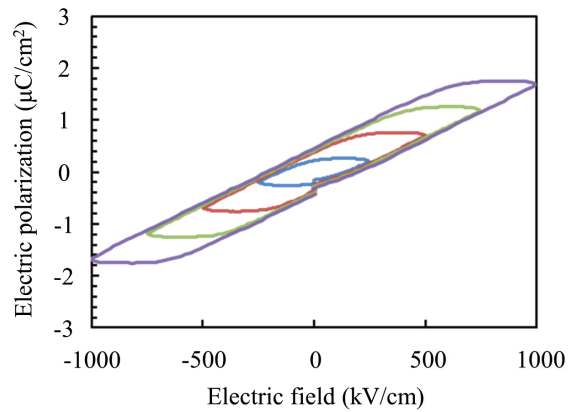


Fig. 7 P - E curves of $(\text{Bi,Gd})(\text{Fe,Co})\text{O}_3$ film fabricated with target G104.

素濃度が高い G104 ターゲットを用いて積極的に酸素を供給しながら成膜された試料では、結晶性が向上していることから、強誘電特性を劣化させる酸素欠損の発生が抑制されたためであると考えられる。そして、その酸素欠損の低減が、外部磁場に対する磁壁移動を抑制するピンニングサイトの低減をもたらし、Fig. 5 で示したように保磁力が小さくなったと考えられる。

以上より、本反応性パルス DC スパッタリング法において、導電性が高く酸素濃度の高いターゲットを用いることが、高い飽和磁化および強誘電特性が期待される、高品位な薄膜を形成できる条件であるといえる。

4. まとめ

反応性パルス DC スパッタリング法を用いて高品位な強磁性・強誘電薄膜を作製するにあたり、スパッタリングターゲットにおいて、以下の指針を得た。

1. 酸化物含有量(酸化物の mol 比)が少なく導電性の良いターゲットを用いることにより、ターゲット表面の帯電やアーク放電を抑制して、高いエネルギーでのスパッタリングが可能になる結果、高品位な薄膜が形成され、高い飽和磁化を示す薄膜が作製できた、と考えられる。

2. 酸素濃度が高い(酸化価数の高い)ターゲットを用いることにより、強誘電特性が期待される、かつ小さな保磁力が得られる、結晶性の良い高品位な薄膜が作製できた。これは、強誘電特性を劣化させる酸素欠損の発生が抑制され、磁壁移動を抑制するピンニングサイトの低減が原因であると考えられる。

References

- 1) G. A. Smolenskii and D. H. Wang: *Chupis, Sov. Phys. Usp.*, **25**, 475 (1982).
- 2) D. H. Wang, W. C. Goh, M. Ning, and C. K. Ong: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 212907 (2006).
- 3) D. G. Barrionuevo, S. P. Singh, R. S. Katiyar, and M. S. Tomar: *MRS Proc.*, **1256**, 1256-N06-47 (2010).
- 4) H. Hojo, R. Kawabe, K. Shimizu, H. Yamamoto, K. Mibu, K. Samanta, T. Saha-Dasgupta, and M. Azuma: *Advanced Materials*, **29**, 1603131 (2017).
- 5) T. Kimura, T. Goto, H. Shinatani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura: *Nature*, **426**, 55 (2003).
- 6) N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong: *Nature* **429**, 392 (2004).
- 7) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh: *Science*, **299**, 1719 (2003).
- 8) W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, R803 (2005).
- 9) S. Yoshimura, Y. Sugawara, G. Egawa, and H. Saito: *Journal of the Magnetism Society of Japan*, **42**, 11 (2018).
- 10) D. R. Pellemounter, D. J. Christie, and B. D. Fries: *57th Annu. Technical Conf. Proc.*, 183 (2014).
- 11) S. Yoshimura, and M. Kuppam: *Japanese Journal of Applied Physics, Selected Topics in Applied Physics*, **57**, 0902B7 (2018).
- 12) X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 062903 (2005).
- 13) Y. Takeda, S. Yoshimura, M. Takano, H. Asano, and M. Matsui: *J. Appl. Phys.*, **101**, 09J514 (2007).
- 14) A. Ablat, R. Wu, M. Mamat, J. Lia, E. Muhammed, C. Si, R. Wu, J. Wang, H. Qian, K. Ibrahim: *Ceramics International*, **40** 14083 (2014).

2019年11月7日受理, 2020年7月16日採録