

# マイクロアクチュエーター用の希土類薄膜磁石の開発

安達信泰・伊佐泰紀・太田敏孝・奥田高士\*

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

\*元名古屋工業大学教授

## Synthesis of the Rare Earth Magnet Film for Microactuators

Nobuyasu Adachi, Yasunori Isa, Toshitaka Ota and Takashi Okuda\*

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology,

10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071

\*Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

The study of NdFeB thin film for the application of the MEMS devices has been summarized in this article. The high magnetic performance NdFeB film has been already realized on the Mo or Ta metal substrates. For the concrete application of the micro-magnetic motor or actuator, the film should be prepared on the semiconductor substrate such as Si. We report the synthesis of the NdFeB thin films on Si substrate at the present stage of our group. The thin films were synthesized by the RF sputtering and the post annealing technique. The as-deposited film is amorphous and the magnetic hysteresis loop shows the soft magnetism. After annealing treatment, the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase was crystallized. The SEM micrographs of the cross section indicate that the magnetic domain size is close to the single domain size, however, the domain size becomes smaller than that on the Mo substrate.

[Received February 11, 2007; Accepted March 13, 2007]

### 1. はじめに

希土類永久磁石は、現在、家庭電化製品や自動車、MRIなどの先端医療や放射光施設のアンジュレーターなどの最先端技術領域にまで幅広く使用されている。現在、最強と呼ばれている希土類永久磁石は、Nd-Fe-B系焼結磁石である。この物質は1984年に当時、住友特殊金属(株)にいた佐川真人博士によってNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を主相とした焼結体として初めて発明された[1]。磁石の特性を表す最大エネルギー積は当時の最強磁石であったSm-Co系磁石の30 MGOeを軽く超え、その後、開発がすすみ、2000年代に入り、その理論値予想限界である60 MGOeに近づきつつある。

一方で、強力永久磁石の小型化への試みもほぼ同時に進められてきた。電子デバイスの小型化に伴い、その要望は急速に加速されており、用途は、自動車、電子機器、医療福祉にいたるまで多岐にわたっている。さらにマイクロオーダーのサイズの薄膜磁石の研究は、特に最近発展しつつあるマイクロ・エレクトロメカニカル・システム(MEMS)の動力源となるマイクロモーターやマイクロアクチュエーターへ、その応用が期待されてい

る。MEMS分野でのアクチュエーターは、静電性、圧電性、熱膨張を利用するアイデアがあり、静電モーターではマイクロサイズのものも試作されている。磁気を用いたモーターやアクチュエーターは動作パワーや高速応答性、動作安定性とトータルに優れているために期待度は高いがいまだに実現されていない。磁石の薄板化の研究は、焼結磁石、ボンド磁石の出現後、すぐに研究が始まったが[2]、バルクの研究開発における進展に比べて、薄膜合成法の困難さから高特性が得られなかったのがその理由である。まず、バルク状態からの機械的研磨による薄片化は、結晶粒の変形、配向性の分散、酸化を伴い、特に膜圧が0.4 mm以下の研磨後の著しい特性劣化が避けられない欠点を持っていた。このようなトップダウンの方面からの研究とは対照的に、薄膜を直接堆積させていくボトムアップによる手法からの研究において、Cadireら[3]のスパッタ法によるNdFeB薄膜作製の先駆的な研究報告(1986)があるものの、特性の改善や実用に耐えられる特性の薄膜磁石はいまだ出現しておらず、焼結磁石やボンド磁石の進展に比べると1990年代までは応用研究は遅れ気味であった。これについては、結晶軸の配向性の制御と結晶粒径の制御を同時に進め

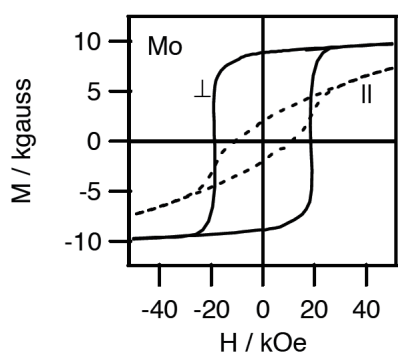


Fig.1. Magnetic hysteresis loop of the annealed NdFeB film on Mo substrate.

ていくことが困難だったことが理由として挙げられる。21世紀になって、基板加熱をしながら薄膜を直接堆積する直接蒸着法と基板加熱をせずに蒸着後、アニール処理によって作製する熱処理結晶化による手法において、高磁気特性のNdFeB系薄膜磁石の合成が可能となってきた。前者では、結晶粒の制御に工夫がされ、後者では配向性の制御が成長条件を工夫することで可能となり、配向性と結晶粒径の同時制御ができるようになってきたことで、高磁気特性が得られるようになってきた。我々は、結晶粒をc軸配向させるために有利な直接結晶化法ではなく、結晶粒成長を制御しやすいポスト熱処理法とスパッタ法を組み合わせ、ソフト磁性アモルファス蒸着膜を650℃での熱処理でc軸配向させる独特の手法で、ボンド磁石を上回る特性を持つハード磁性薄膜合成をMo金属基板を用いておこなってきた[4-6]。図1には、c軸配向したMo基板上のNdFeB薄膜の磁気ヒステリシス曲線を示す。膜面に垂直方向に磁界を印加すると20kOe程度で飽和し、残留磁化が7kgauss(0.7T)、保磁力が18kOe(1430kA/m)程度の値を示す垂直磁気異方性を示す膜ができていることがわかる。さらに、赤外線照射による熱処理の代わりにナノ秒オーダーの紫外線パルスレーザー照射によってでも、瞬時に配向結晶化できることを見出した[6]。図2には、その微構造を示す透過電子顕微鏡の写真を示す。粒径が300nm程度で

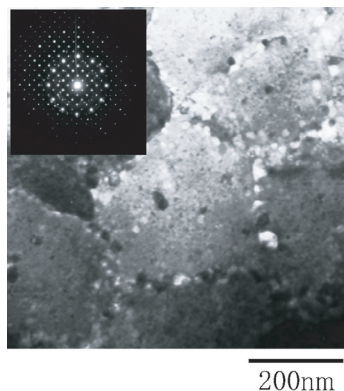


Fig.2. TEM micrograph of NdFeB film on Mo substrate.

あることから単磁区構造に近いことから大きな保磁力が生じていると考えられる。図3には、KrFエキシマレーザーを用いて400mJ/cm<sup>2</sup>、20nsecの照射時間で100nmのスリットを通してパターンニングした膜の(a)磁性流体を塗布して光学顕微鏡で観察した模様、(b)MOインディケーターを通して観察した模様を示す。スリット形状を反映した部分がハード磁性相として結晶化したことを表わしている。

薄膜磁石をMEMSへ実用化するための諸特性として以下のような項目が挙げられる。

- (BH)<sub>max</sub> 160 kJ/m<sup>3</sup> 以上
- H<sub>c</sub> 1.2 MA/m 以上
- I<sub>r</sub> 1.0 T 以上
- 垂直、面内に磁化コントロール可能
- 膜厚 300 μm 以下
- パターン化 (リソ対応可能)

これらの特性は、Mo金属基板を用いた実験において2004年までに目標に到達し、金属基板上へのパターンニングもレーザー照射で可能となってきた。これは、アニール処理を蒸着後に行う我々の合成法の利点である。パターン化に関しては、MEMSはリソグラフィーなどの技術が頻りに用いられる半導体ナノテクノロジーが基礎にあるために、薄膜磁石を実用化するには、膜を半導体基板上に載せる必要がある。数十ナノ秒1回の紫外線レーザー照射による瞬間的な結晶化の手法はすでにMo基板上で見出しており(図3)、半導体基板上に金属基板上で得られたようなc軸配向したNdFeB薄膜を成長できる条件を見出せば、MEMSデバイスに薄膜磁石を実用化できる、と期待できる。マスクを用いれば、レーザー光によるアニール手段は、基板および基板周辺の温度上昇を抑えたサブミクロンパターンニングも可能である。

そこで、本報告では、半導体基板として最も汎用性のあるシリコン基板を用いたNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を主相とする高保磁力薄膜を熱処理結晶化で作製することを目的とした我々の研究の現状と他研究グループとの比較を解説する。

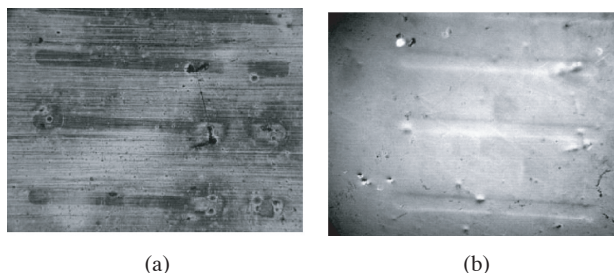


Fig.3. Patterned areas in patterned NdFeB film indicated by a ferromagnetic fluid (a) and by magneto-optical garnet film (b).

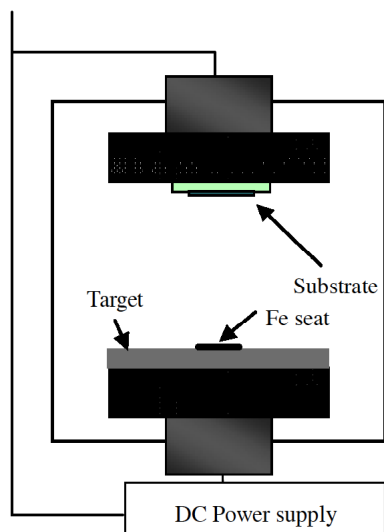


Fig. 4. Schematic RF sputtering apparatus

## 2. 実験

RFスパッタ装置を用い、 $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{64}\text{B}_{16}$  铸造ターゲットとその中心に  $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  の正方形の Fe シートを載せてスパッタを行った。基板は Si(111) 単結晶ウエハーを用いて、アルコールによる超音波洗浄をしたのちに使用した。基板ホルダとの間にガラスシートを挟み、基板が冷却されすぎないように熱絶縁を施した。基板加熱はせずに蒸着するが、基板温度が低すぎると熱処理後に c 軸配向結晶化がおこらないことが Mo 基板を用いた場合の薄膜で見られたからである。このガラスシートによりスパッタリング時の基板温度はプラズマガスによって約  $T_s = 365\text{ }^\circ\text{C}$  程度にあがることを見積もられた。板の配置はホルダーの中心から半径約  $30\text{ mm}$  の同心円上とした。

また、今回新たに、基板と膜の熱膨張を緩和することを目的とした緩衝層として Mo と Si の化合物である  $\text{MoSi}_2$  を緩衝層に用いることを試みた。

到達真空度が  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr に到達した後に高純度 Ar スパッタガスを導入し、ガス圧を  $5.0 \times 10^{-3}$  Torr に調整した。

酸化被膜を除去することを目的に基板とターゲットの双方のスパッタエッチングを行った後、RF 電力  $350\text{ W}$  で所定の時間、成膜を行った。膜厚は  $2\text{ }\mu\text{m}$  前後を目標として成膜した。製膜後は、Nd-Fe-B 薄膜の酸化防止のために Ti コーティングを行った。

熱処理は赤外線加熱方式で、 $2.0 \times 10^{-6}$  Torr の真空中で  $650\text{ }^\circ\text{C}$  の温度で行った。これらの実験条件は、緩衝層の導入以外は Mo 金属基板を用いたときとほぼ同じ成長条件を踏襲した。

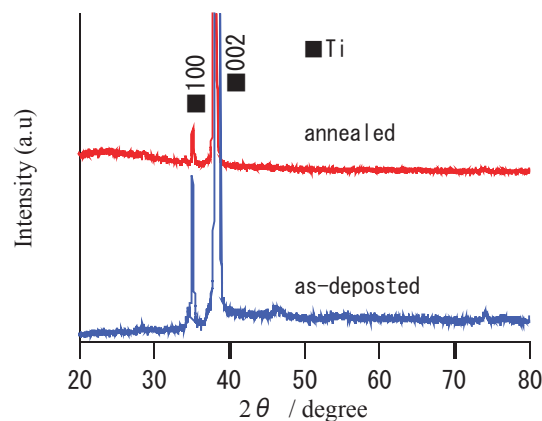


Fig.5. XRD patterns of the as-deposited film and the annealed film deposited on Si(111) substrate with no buffer layer.

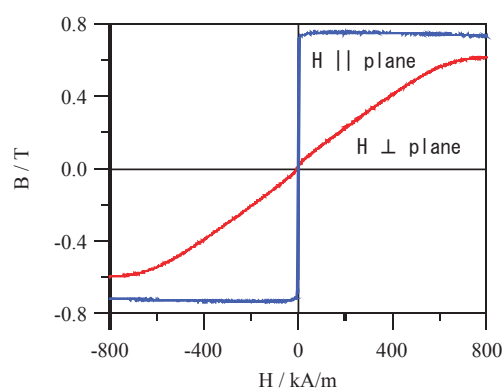


Fig.6. Magnetic hysteresis curves of the as-deposited film on Si(111) substrate without  $\text{MoSi}_2$  buffer layer.

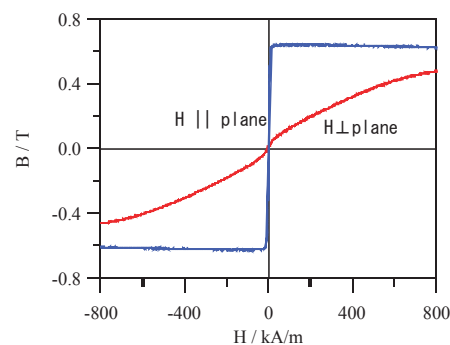
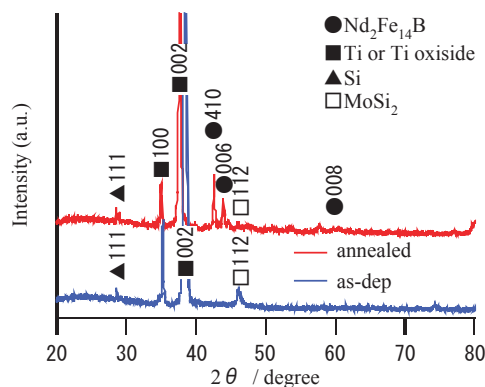


Fig.7. Magnetic hysteresis curves of the annealed film on Si(111) substrate without  $\text{MoSi}_2$  buffer layer.

## 3. 結果と考察

### 3.1 バッファー層を挿入しない膜

図5にはバッファー層を用いずに Si 基板に直接、蒸着した熱処理前の as-depo 膜と熱処理後の annealed 膜の XRD パターンを示す。両方の膜で Ti の 002 回折ピークが観測されたが  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相からの回折ピークは見られない。as-depo 膜ではこれまでの金属基板を用いた場合と同様に、結晶化温度以下で蒸着し、膜がアモルファ

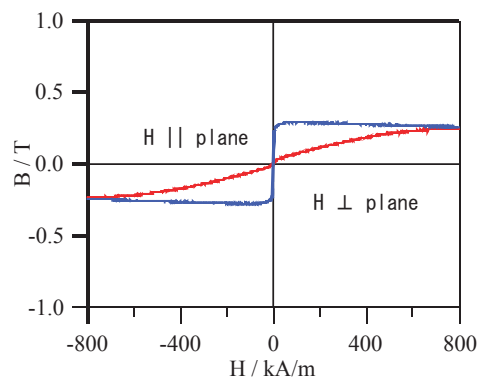


**Fig.8.** XRD patterns of the as-deposited film and the annealed film deposited on Si(111) substrate with no buffer layer.

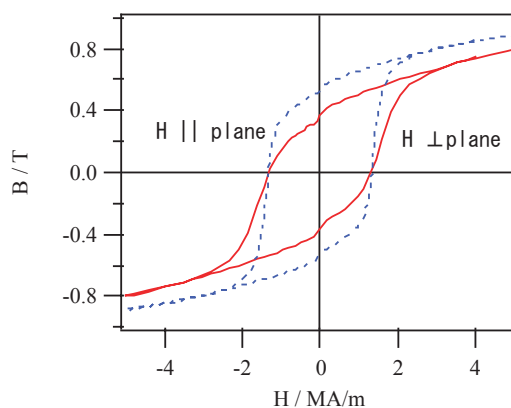
ス相となるために  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶相の回折ピークが現れない。しかしながら、熱処理後の annealed 膜においても  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が現れないのは別の原因があると思われる。また、Si 基板上に蒸着した膜の場合、熱処理後に部分的に剥離する傾向がみられるが、これは基板との熱膨張係数の違いが大きいためと思われる。as-depo 膜と annealed 膜の磁気ヒステリシス曲線を測定すると、図 6、図 7 のように膜面内方向に磁化容易方向がある面内磁化膜となり、保磁力もゼロに等しいソフト磁性を示す。熱処理後の膜がソフト磁性を示すのは  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶相が現れていないことを示す XRD の結果と一致する。基板から剥離することの他に、ソフト磁性が変化しない現象は Cu 基板を用いた場合にも現れた。Cu 基板の場合も同様に熱処理後にソフト磁性を示したことから類推すると、熱膨張係数の差が大きいと、熱処理時に剥離を起こしたり、結晶化が進まない問題が生じることが窺える。

### 3.2 $\text{MoSi}_2$ バッファ層を挿入した膜

熱処理時の膨張差を緩和する目的や表面の濡れ性を改善する目的として、Si 基板に我々は  $\text{MoSi}_2$  をバッファ層として堆積させたのち、Nd-Fe-B 層を蒸着した。バッファ層の厚みは、500 nm、50 nm と堆積させたものを比較した。その結果、500 nm 堆積させた膜に関しては、熱処理後に多少の剥離が見られたが、50 nm の厚みでは熱処理後の剥離は見られなかった。図 8 に  $\text{MoSi}_2$  層を 50 nm 挿入した NdFeB 薄膜の熱処理前と後の XRD パターンを示す。as-depo 膜ではアモルファス状態だが、熱処理をした膜には  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の回折ピークが現れているのがわかる。(006) ピークや (008) ピークが現れていることから c 軸配向性がみとめられるものの、強い (410) ピークも観測されており、(001) 面から 90 度傾いている面も膜面直方向に成長していることが窺える。これらの回折ピークの特徴は Mo 基板上に作製した膜の回折ピークに比べて、001 面からのピーク強度が相対的に



**Fig.9.** Magnetic hysteresis curves of the as-deposited film on Si(111) substrate with  $\text{MoSi}_2$  buffer layer.



**Fig.10.** Magnetic hysteresis curves of the annealed film on Si(111) substrate with  $\text{MoSi}_2$  buffer layer.

弱く [5]、c 軸配向度は不十分であることが予想される。

この膜の磁化曲線をした結果を図 9 と図 10 に示す。熱処理前のソフト磁性が、熱処理を施すと約 1200 kA/m ほどの保磁力が発生した。残留磁化に関しては、0.25T 程度であった。XRD の結果とあわせて考えると、このハード磁性は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の結晶化によるものと考えられる。面内方向の磁化曲線と面直方向の磁化曲線がほぼ同じ形をしていることから、磁気的には等方的な特性で、磁化容易軸である c 軸方向が膜内でランダムに向いていることが推察できる。そのため、磁化も 5 MA/m の強磁界でも飽和していない。この等方的な結果は XRD の結果とも一致しており、c 軸配向度が弱いことを裏付けている。しかしながら、膜が剥離することなく、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が結晶化できたのは、バッファ層を挿入することに効果があったことを示している。c 軸配向度に関しては、後述するように基板温度に影響することが明らかになってきている。

保磁力、ならびに等方的な磁気特性の起因を調べるために膜の断面に関して、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した例を図 11 と図 12 に示す。熱処理前の断面は、無構造でアモルファス相を反映した像が観察された。熱



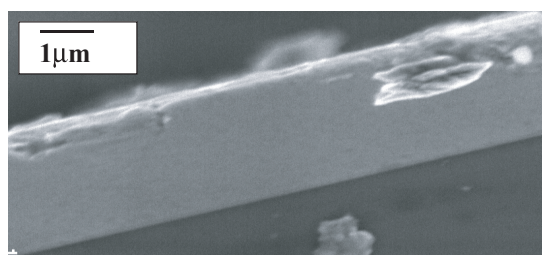


Fig.11. SEM cross section micrograph of the as-deposited film on Si(111) substrate with MoSi<sub>2</sub> buffer layer.

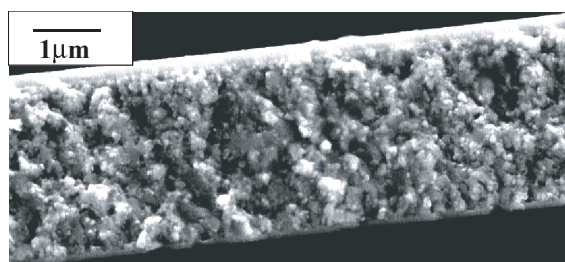


Fig.12. SEM cross section micrograph of the annealed film on Si(111) substrate with MoSi<sub>2</sub> buffer layer.

処理をして結晶化させると、粒径 150 ~ 200nm の結晶粒が明瞭に観察された。金属 Mo 基板上の膜と比較すると結晶粒の大きさがやや小さい。一般的には保磁力は理想的な粒径をピークに減少する。Mo 基板上の膜に比べて、Si 基板上の膜が保磁力が小さい原因は、c 軸配向度が不十分であることと併せて、現状の成長条件では、結晶粒径が小さい、あるいは均一でないことも考えられる。

Si 基板上への NdFeB 系薄膜の c 軸配向性に関して、最近の報告では、結晶化温度よりも低い 500℃前後でアモルファス状に蒸着したのち、結晶化温度以上で熱処理することで角型性のよい垂直磁化膜を作製できる、という報告が最近なされている [7-8]。それらの報告では、as-depo 時の基板温度が低いと面内方向に磁化容易方向が熱処理後に現れるほか、基板温度が結晶化温度以上で高い場合も垂直磁気異方性は悪くなる、すなわち、熱処理結晶化の手法を用いても、as-depo 時の基板温度が熱処理後の配向性に影響を与えることを指摘している。as-depo 時の基板温度が熱処理後に NdFeB 薄膜の垂直磁気異方性に影響を与える事に関しては、先駆的な研究が B. A. Kapitanov らによって 1993 年に報告されており、我々の場合、基板と水冷基板ホルダーの間にガラス基板を挿入し、熱絶縁をすることで Mo 基板の温度を Ar プラズマガスの熱で 300℃程度まで上げられたことが、熱処理後の c 軸配向性が実現できた要因と思われるが、Si 基板上への NdFeB 薄膜の場合、さらに高い温度で蒸着する必要があるのかもしれない。

#### 4. 結論

Si (111) 単結晶基板上に NdFeB 系薄膜磁石を熱処理結晶化法により合成した。バッファー層を挿入することで、基板の剥離のない状態で Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相を析出することが可能となった。金属基板上への高特性薄膜磁石の結晶性と比較すると、c 軸配向性が不十分で、また、微細構造を観察すると結晶粒が理想的な単磁区サイズに比べて小さくなっており、これらの結果、保磁力、残留磁化が小さくなったことが原因と考えられる。今後は、基板温度を手がかりに成長条件の最適化が必要と考えられる。

謝辞 本研究の一部は、文科省科学費補助金 (基盤 C No.16580098)、村田学術振興財団研究助成、立松財団技術研究助成により行われました。関係各位に感謝いたします。また、薄膜作製に関しては、名古屋工業大学、坂本功教授にご協力をいただきました。TEM 観察は物質・材料研究機構 (筑波大学併任)、宝野和博教授に協力していただきました。磁化測定の一部は、自然科学研究機構分子科学研究所ナノスケールセンターの藤原基靖様、酒井雅弘様他の協力をいただきました。ここに感謝いたします。

#### [参考文献]

- [1] M. Sagawa, M. sagawa, Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.* **55**, pp.2083-2087 (1984).
- [2] S. Hirosawa, K. Tokuhara and M. Sagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **26** (1987) L1359-L1361.
- [3] F. J. Cadieu: *Phys. of Thin Films* **16**, pp.145 (1992).
- [4] L. K. E. B. Serrona, A. Sugimura, N. Adachi, T. Okuda, H. Ohsato, I. Sakamoto, A. Nakanishi, M. Motokawa, Ping, D. H., K. Hono, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **260**(3), pp.406-414 (2003).
- [5] L. K. E. B. Serrona, A. Sugimura, N. Adachi, T. Okuda, H. Ohsato, I. Sakamoto, A. Nakanishi, M. Motokawa, Ping, D. H., K. Hono, *Applied Physics Letters* (2003), **82**(11), pp.1751-1753.
- [6] T. Okuda, A. Sugimura, O. Eryu, L.K.E. B. Serrona, N. Adachi, I. Sakamoto, A. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2003), Vol.**42**, pp.6859-6864
- [7] S. L. Chen, W. Liu, C. L. Chen, Z. D. Zhang, *J. Applied Physics* **98**, 113905 (2005)
- [8] N. M. Dempsey, A. Walther, R. Grechinkin, K. Khlopkov, O. Gutfleisch, C. Dieppedale, D. Givord, *ICM2006 Abs. WeA2-C2-6*.
- [9] B. A. Kapitanov, N.V. Kornikov, Ya. L. Linetsky and V. Yu. Tsvetkov: *J. Magn. Magn. Mater.* **127**, p. 289 (1993).