

超音速フリージェット PVD による Fe 厚膜の成膜と軟磁気特性

湯本敦史, 鷹野一朗*, 丹羽直毅*
(芝浦工大, *工学院大)

Formation and soft-magnetic properties of thick Fe film deposited by Supersonic Free-Jet PVD

A.Yumoto, I.Takano, N.Niwa
(Shibaura Inst. of Tech., *Kogakuin Univ.)

はじめに

超音速フリージェット PVD は、不活性ガス雰囲気中で皮膜となる原料を加熱蒸発させることにより生成される nm サイズの粒子（ナノ粒子）を、超音速のガス流により加速、基板上にナノ粒子を堆積させることにより皮膜形成させる新しい原理による成膜技術である。これまでの研究成果により、ナノ粒子の堆積によって成膜される本法の皮膜はナノ結晶組織を呈し、また、高い成膜速度で膜厚数十 μm 以上の緻密な厚膜を形成させることが可能であることが既に明らかとなっている。軟磁性材料は、結晶粒をナノオーダーまで微細化していくと、保磁力が結晶サイズに比例して減少することがよく知られている。本研究は、超音速フリージェット PVD によりナノ結晶 Fe 基軟磁性膜を成膜し、成膜条件が及ぼす磁気特性への影響を評価検討することを目的とする。

実験方法

超音速フリージェット PVD (Supersonic Free-Jet PVD: SFJ-PVD)

SFJ-PVD 装置の概略図を Fig.1 に示す。本装置は、ナノ粒子生成室 (Fig.1 下のチャンバ) と膜形成室 (Fig.1 上のチャンバ)、及び真空排気系で構成されている。ナノ粒子生成室と膜形成室は搬送管により連結されており、搬送管の先端には超音速ノズルが取り付けられている。真空排気系により両チャンバを減圧し、ナノ粒子生成室に不活性ガス（本研究では He を使用）を導入すると両チャンバ間の差圧により生成室側から膜形成室側へのガス流が発生する。不活性ガス雰囲気としたナノ粒子生成室で、膜材料を加熱蒸発させ蒸発した材料原子が不活性ガス原子との衝突により冷却・凝集しナノ粒子となる。生成させたナノ粒子は、ガス流により搬送管を通り膜形成室に搬送、超音速ノズルによりガス流はマッハ 4.2 の超音速ガス流に加速され、ガス流と共に加速させたナノ粒子を基板上に堆積、膜を形成させる。

実験条件

基板には、 $\phi 5 \times 1.0(\text{mm})$ の A1050 アルミニウムを用い、膜原料には純鉄 (4N) を使用した。膜原料の加熱源にはアーク加熱を用い電力 0.6kW、基板は無加熱とし、超音速ノズルの形状差異による膜特性への影響を検討した。成膜した Fe 膜は、SEM, TEM, XRD, ビッカース硬さ試験, VSM により評価を行った。

実験結果

膜断面の SEM 写真を Fig.2 に示す。Fig.2 により膜中及び基板界面にき裂などの欠陥は観察されず、緻密な Fe 膜が形成されていることが確認された。また、TEM 観察および X 線回折結果から、Fe 膜の結晶粒径が $\sim 20\text{nm}$ 程度の等軸 α 相で構成されていること、配向性の無い多結晶膜であることが確認された。以上の結果は、本研究で検討した全条件において同じ結果であった。保磁力及びビッカース硬さは、成膜に用いるノズルの形状により異なり、 H_c が $32.6\text{A/m} \sim 132\text{A/m}$, H_v が $937 \sim 1190$ であった。

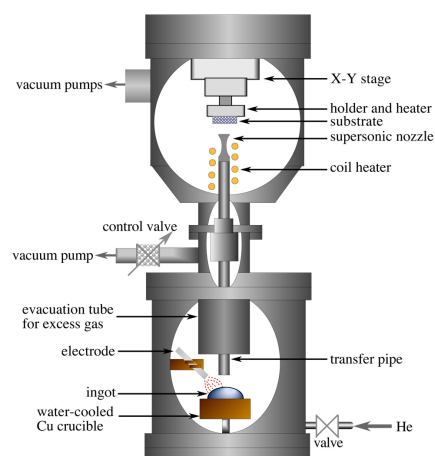


Fig.1 Schematic diagram of SFJ-PVD apparatus.

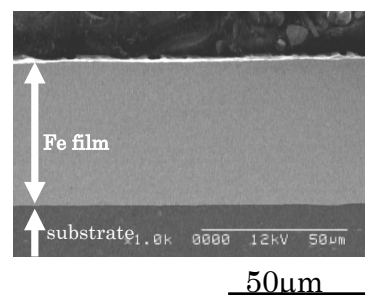


Fig.2 Cross-sectional SEM image of Fe film on A1050 substrate.

PLD 法により作製した Pr-Fe-B 系等方性磁石膜の磁気特性と膜構造

大島 修一* 柳井 武志 中野 正基 福永 博俊 (長崎大学)

Magnetic properties and structure of isotropic Pr-Fe-B film magnets prepared by PLD method

Oshima Shuichi*, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, Hirotooshi Fukunaga (Nagasaki University)

はじめに

モータ等の電子機器の小型化に伴い、内部に用いられる永久磁石の薄手化、およびその磁気特性の向上が期待されている。すでに我々は、数 10 μm 厚の等方性 Nd-Fe-B 系ナノコンポジット系磁石膜を作製し、1.0 T 程度の比較的大きな残留磁化を実現した⁽¹⁾ものの、現状で 300 kA/m 程度の保磁力を増加させれば、磁気特性の更なる向上が期待される。本研究では、室温の飽和磁化値(1.56 T)が Nd₂Fe₁₄B 相の値(1.61 T)に比べ劣るものの、Nd₂Fe₁₄B 硬磁性相より高い結晶磁気異方性定数を有する Pr₂Fe₁₄B 硬磁性相に着目し、等方性 Pr-Fe-B 系厚膜磁石を作製し、その磁気特性ならびに膜構造について評価・検討した結果を報告する。

実験方法

成膜法として PLD (Pulsed Laser Deposition)法を用いた。約 6.5 rpm で回転させた Pr_xFe₁₄B (x=2.0~2.4)合金ターゲットに、波長 355 nm の Nd:YAG レーザを照射し、厚膜磁石を成膜した。具体的には、ターゲット-Ta 基板間距離を 10 mm とし、レーザーパワー 2 W、成膜時間 60 min 一定の条件下において、10 μm 厚以上の試料を作製した。成膜直後は非晶質であるため、熱処理時間 1.8 s 程度の極短時間熱処理を施した後、印加磁界 7 T のパルス着磁を行い、最大印加磁界 2.5 T のもと VSM で磁気特性を評価した。組成は SEM-EDX で Pr と Fe の含有量を測定した。膜断面の観察には TEM を用いた。

実験結果

Fig.1 に作製した試料内の Pr 含有量ならびに磁気特性の関係を示す。Pr 含有量減少に伴い、残留磁化値は低下し、Pr_{2.0}Fe₁₄B ターゲットを用いた試料では、希土類含有量が 9 at.%程度で保磁力は約 350 kA/m の値を示す。その一方で、Pr_{2.2}Fe₁₄B, Pr_{2.4}Fe₁₄B ターゲットを用いた試料の残留磁化値は 1.0 T 程度の比較的高い値を示すと共に、400 kA/m 以上の保磁力が得られる。Fig. 2 に示すように、Pr_{2.2}Fe₁₄B ターゲットより作製し、1.0 T 程度の残留磁化ならびに 400 kA/m を超える保磁力を両立した Pr-Fe-B 系試料 (Pr 含有量 : 11.8 at.%)と既報の Nd-Fe-B 系ナノコンポジット磁石膜⁽¹⁾のリコイル特性を比べたところ、より優れた特性を示すことが確認された。本学会発表では TEM による微細構造観察の結果も含めて議論する予定である。

参考文献

- (1) 本村浩介ら : 電気学会マグネティクス研究会試料, MAG-12-072(2012)

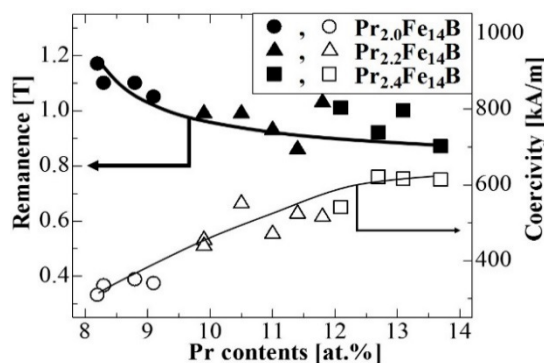


Fig.1 Magnetic properties of Pr-Fe-B samples

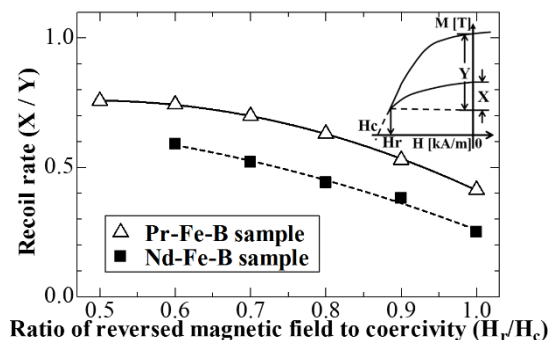


Fig.2 Recoil rates of Pr-Fe-B and Nd-Fe-B samples

階層分析法を用いた RF スパッタリング FePt 磁石膜の成膜条件パラメータと膜品質の属人的相関関係の抽出

廣瀬伸吾、江塚幸敏
(産総研)

Extraction of Thinking Process in Gross Relationship Between Deposition Conditions and Film Quality of FePt Magnet Film by RF Sputtering Using Analytic Hierarchy Process
Shingo HIROSE, Yukitoshi EZUKA
(AIST)

はじめに

近年、熟練技能者の高齢化や若年層の製造業離れなど、複合的な要因が重なり、熟練技能者の経験やノウハウを若年層に維持、伝承していくことが困難な状況になりつつある。本報告では、RF スパッタリングを用いた場合の磁石膜の高品質化に関わる影響項目と成膜条件パラメータとの相互の関係を分析して、階層分析法 (Analytic Hierarchy Process: AHP) ¹⁾を用いることで数値化・定量化することで、熟練作業者の経験や考え方の維持および継承に利用できることを紹介する。

実験方法、結果および考察

成膜の最適化やトラブル対策時の熟練者の思考プロセスは、経験や知識に基づいて主観的に判断されており、属人的なものであって形式知化されにくい。ここでは、一層目を高品質磁石膜作成を目的として、二層目を品質に関わる影響因子 (評価基準) として、「膜厚」、「組成」、「膜構造」、「欠陥」として、三層目として、成膜パラメータ (代替案) を「チャンバ内圧力」、「RF 出力」、「基板温度」、「ターゲット・基板間距離」、「バファー層」、「ポスト熱処理」として三層の AHP 階層構造を作成した (図 1)。

AHP 分析では、あらかじめ用意した重みベクトルを用いて各項目ごとに、どちらがどれくらい重要かを一対比較して行列 (マトリクス) を構成する。二層と三層目で得られた一対比較マトリクスの固有ベクトルをスーパーマトリクス法によって求めることで AHP 分析による影響度が求まる。

図 2 に示したのは、FePt 膜 RF スパッタリングにおいて 20 年の経験を有するエンジニアの結果である。この結果から、磁石膜の高品質化のためには、条件パラメータとして「チャンバ内圧力」を第一優先で調整することがわかった。膜品質に満足できない場合は次いで「RF パワー」を調整し、「基板温度」を三番目に変更することが明らかとなった。この判断は、過去に経験的に得られたに実験結果に基づいており、思考プロセスを形式化できたことがわかった。なお、講演では、別の対象者への適用との比較検証を含めて考察を行う。

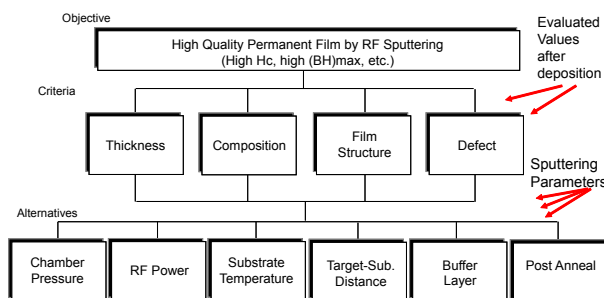


図 1 高 Hc・高 BHmax を目的とする FePt 膜の RF スパッタリング成膜条件と品質を決定する影響因子との因果関係を示した AHP 階層構造モデル

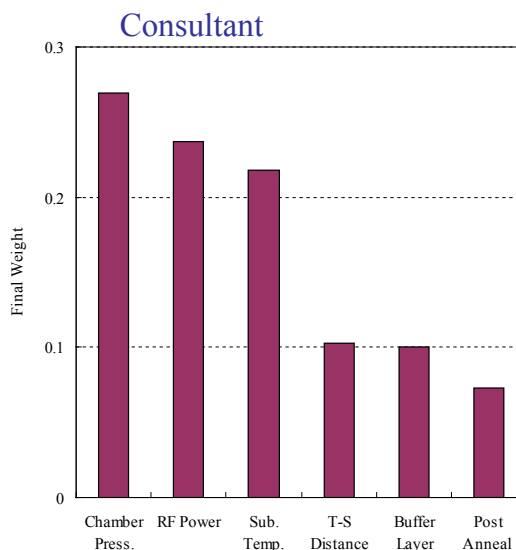


図 2 キャリアを有するエンジニアの AHP 分析結果

FTS 法における薄膜初期形成時の in-situ 応力観察

林原久憲、中込将成、高村陽太、中川茂樹
(東京工業大学 理工学研究科 電子物理工学専攻)

In-situ stress observation at the initial stage of film growth in FTS method
Hisanori Hayashibara, Masanari Nakagome, Yota Takamura, and Shigeki Nakagawa
(Dept. of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology)

はじめに

対向ターゲット式スパッタ(FTS)法ではそのターゲットと基板の位置関係からスパッタ粒子は基板に対し斜め方向から入射する。そのため、スパッタ粒子はターゲットの向かい合う方向(対向方向, Facing direction)とそれに膜面内で直交する方向(直交方向, Orthogonal direction)に異方的な運動量を持ち、これにより膜中には異方的な応力が形成される場合がある。この異方的な応力を積極的に利用すれば、多機能な磁性薄膜の形成が期待できる^{1,2)}。我々はFTS装置に片持ち梁法を用いた応力のin-situ測定システムを導入し、この異方的な応力の形成過程の観測を行ってきた。今回、従来に比べ厚さが約1/7の30 μm の薄いガラス基板を用いることで測定感度を100倍以上向上させ、TiやFeCo薄膜などの膜堆積初期段階の応力形成過程を評価した。

実験方法

Fig. 1にFTS装置に対応した応力のin-situ測定システムを示す。膜の内部応力によるガラス基板のたわみ量をレーザー変位計を用いた片持ち梁法でin-situ観測した。この際、対向方向と直交方向の2方向にそれぞれ短冊状のガラス基板を配置し、各方向の基板のたわみ量の変化を調べた。

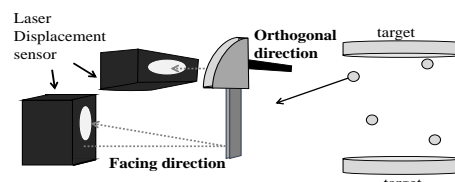


Fig. 1 In-situ stress observation system

実験結果

Fig. 2にガラス基板上にTiを直接成膜した場合の膜厚に対するたわみ量の変化を示す。曲線の傾きは膜厚増加に伴い膜内部に新たに形成されていく応力を表しており、正の傾きでは引張応力、負の傾きでは圧縮応力が優位に形成されていることを示す。見込み膜厚が1.5 nmまで(領域1)は引張応力が形成され、その後一定の圧縮応力(領域2)が形成された。

領域1ではTi粒子がガラス基板上に島状に成長し、島間のファンデルワールス力により実効的な引張応力が働いたと考えられる。対向方向と直交方向で引張応力の大きさが異なることから、膜堆積初期時の島の形状が正円ではなく直交方向に長軸を持つ楕円状になっている可能性が高い。領域2では層状成長が支配的となり、peening効果により圧縮応力が形成されたと考えられる。この傾向はRu膜でも観測された。

一方、FeCo膜の場合(Fig. 3)は引張応力が形成された後4 nm付近で特異なたわみ量の変化が観測された。この変化は成膜レートに依らず同程度の膜厚で現れた。当日はこの現象について詳細に議論したい。

参考文献

- 1) 中川茂樹, 日本磁気学会誌「まぐね」 **8**, 107 (2013).
- 2) A. Hashimoto, K. Hirata, T. Matsuu, S. Saito, and S. Nakagawa, IEEE Trans. Magn. **44**, 3899 (2008).

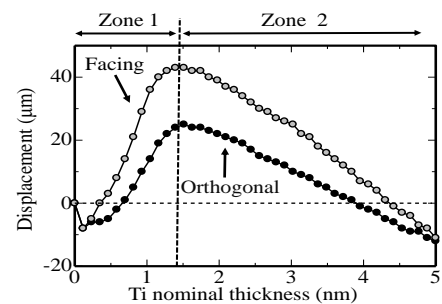


Fig. 2 Displacement as a function of film thickness for Ti

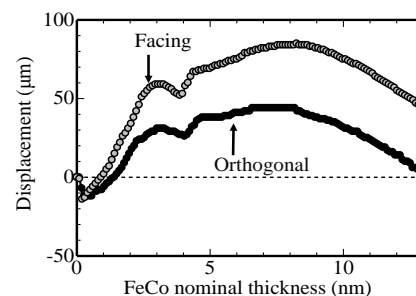


Fig. 3 Displacement as a function of film thickness for FeCo

FeCo ナノ粒子と FePt 電析膜の複合薄膜作製に関する検討

林禎彰, 横井甫, 栢修一郎, 藏裕彰*, 柳井武志**, 小川智之*, 石山和志, 中野正基**, 福永博俊**
(東北大学電気通信研究所, *東北大学大学院工学研究科, **長崎大学)

Study on fabrication of composite film composed of FeCo nanoparticles and FePt electroplated film

Y. Hayashi, H. Yokoi, S. Hashi, H. Kura*, T. Yanai**, T. Ogawa*, K. Ishiyama, M. Nakano**, H. Fukunaga**
(RIEC, Tohoku Univ., *Eng., Tohoku Univ., **Nagasaki Univ.)

はじめに

近年, 磁気記録応用やバイオ応用などへの期待から様々な磁性ナノ粒子の合成例や合成技術が報告されている。これらの磁性ナノ粒子を複合的に積み重ね, 粒子間に生じる微細な空隙を他の磁性物質で充填することで, ナノコンポジット磁石実現の可能性があることから, 我々は電気化学的手法による磁性ナノ粒子を用いた複合薄膜作製に関する検討を行っている。既に, ランダムな構造ではあるが酸化物磁性ナノ粒子を用いた複合薄膜の作製を報告した。優れた磁気特性を発現するためには金属磁性ナノ粒子を用いることが望まれ, おおよそ数 10 nm 以下であると報告される交換結合長内に金属磁性ナノ粒子と他の磁性物質が存在する非常に微細な組織が必要である。そこで本研究では, 金属磁性ナノ粒子を用いたナノコンポジット磁石膜作製への応用を目的とし, FeCo ナノ粒子(平均粒径: 15 nm)を用いた電気泳動粒子堆積(EPD)膜に対する FePt 電析による複合化に関する検討を行った。

実験方法

複合化に用いる FeCo ナノ粒子は, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ および $\text{Co}(\text{CO})_8$ の混合前駆体を, 界面活性剤を含む溶媒中で熱分解することにより合成した。合成した FeCo ナノ粒子をエタノール 30 mL に分散させ, EPD 用のナノ粒子分散液(懸濁液)とした。合成後の FeCo ナノ粒子は界面活性剤により被覆されているが, EPD 法によりナノ粒子を堆積させるためには, FeCo ナノ粒子の表面電位を制御する必要があるため, カチオン性界面活性剤であるポリエチレンイミンを懸濁液に加えた。基板にはスライドガラス上に成膜したモリブデン(Mo)膜を用い, FeCo ナノ粒子を EPD 法により堆積させた。その後, FeCo ナノ粒子 EPD 膜に対してナノ粒子表面の界面活性剤および酸化層を取り除くため, 真空中熱処理(150 °C) および H_2 ガス雰囲気中熱処理(280 °C)を施した。その後, FeCo ナノ粒子 EPD 膜に対して, FePt の電析を行った。電析後, 複合薄膜に対して FePt 膜の規則化のため, 真空中熱処理(750 °C)を施した。膜の磁気特性測定は VSM, 表面観察は SEM, 元素分析は波長分散型 X 線分析(WDX)により行った。

実験結果

Fig. 1 に真空中熱処理後の FePt 電析単体膜および 2 種類の複合薄膜の磁化曲線(第 1-2 象限)を示す。膜の体積を正確に評価できておらず磁化値は[emu]のままで示しているが, FePt の電析量はクーロンメータによる電荷量制御により, 高い再現性を確認していることから, 磁化値の差は FeCo ナノ粒子の複合量に対応していると考えられる。FeCo ナノ粒子の複合量の増加(EPD 時の印加電圧により制御)に伴い, 残留磁化付近での磁化値の減少が激しくなり, 複合薄膜の磁化曲線の振舞いは FePt 単体膜とは異なり相分離を生じていることがわかる。また FeCo ナノ粒子の複合量が多くなると, 保磁力も 14 kOe から 11.7 kOe まで減少している。膜中の FeCo ナノ粒子同士の凝集や, 熱処理時の FePt 膜への拡散の影響などについて検討する必要があるため, 今後は膜中のナノ粒子の状態など, TEM などを用いて微細構造と磁気特性との関係を明らかにしていく予定である。

謝辞 本研究の一部は JSPS 特別研究員奨励費 26-7528 の助成を受けたものである。

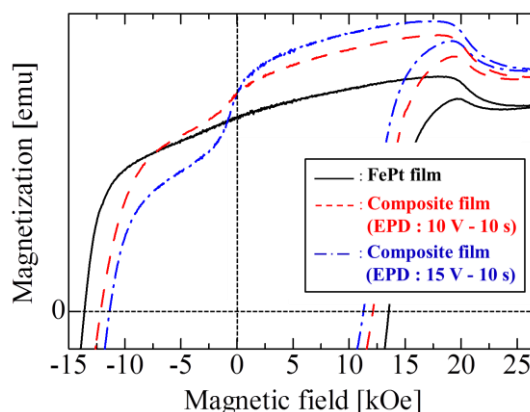


Fig. 1 M-H curves (first and second quadrant) of annealed FePt electroplated film and annealed composite films.