Sm-Fe 合金薄膜の超磁歪特性に及ぼすスパッタ Ar ガス圧の影響

門 脇 睦^{1,*1} 高橋啓介^{2,*2} 松村義人³ 西 義武^{1,2}

¹東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

²東海大学工学部材料科学科

³東海大学大学院工学研究科応用理学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 4 (2005), pp. 373–376

© 2005 The Japan Institute of Metals

Influences of Ar-Gas Pressure on Magnetostriction of Sm-Fe Alloy Thin Films by DC-Magnetron Sputtering Process

Atsushi Kadowaki^{1,*1}, Keisuke Takahashi^{2,*2}, Yoshihito Matsumura³ and Yoshitake Nishi^{1,2}

¹Department of Materials Science, Graduate Student of Engineering, Tokai University, Kanagawa 259-1292

²Department of Materials Science, School of Engineering, Tokai University, Kanagawa 259-1292

³Department of Applied Science, School of Engineering, Tokai University, Kanagawa 259-1292

Sm-Fe alloy thin films were prepared by DC magnetron sputtering process. The atomic ratio of Sm-Fe film was varied from SmFe_{2.4} to SmFe_{2.0} with increasing Ar gas pressure from 0.2 to 1 Pa. A magnetostriction of the SmFe_{2.2} film increased with decreasing Ar gas pressure.

(Received November 4, 2004; Accepted February 4, 2005)

Keywords: sputtering gas pressure, samarium-iron, giant magnetostriction, thin film, direct current magnetron sputtering

1. 緒 言

一般的に希土類(R)-鉄系のラーベス型金属間化合物は 10^{-3} ~ 10^{-4} 程度の大きな磁歪を示すことで知られており、TbFe₂やSmFe₂がその例である¹⁻³⁾。これらの材料はPZTに代表されるような圧電セラミックスに比べて10倍~100倍の大きな歪みを生じる。また、超磁歪材料は圧電セラミックスに比べて低電圧駆動が可能であり、さらに、高い発生応力、素早い応答性、非接触駆動が可能など様々な利点がある⁴⁻⁸⁾。以上のような理由から超磁歪材料は次世代のセンサやアクチュエータへの応用が期待されている材料である^{9,10)}。

一方、次世代のセンサやアクチュエータとして用いる場合に、薄膜化はデバイスの小型化に寄与することが期待できる。さらに超磁歪材料は圧電セラミックスに比べて薄膜化が容易であることから、広い応用範囲が期待できる。すでに実用化されている薄膜としてTerfenol-D(Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂)があり深海潜水艇のソナー等に応用されている。我々はこのような特徴をもつ超磁歪材料をマグネトロンスパッタリングで薄膜化し、デバイスに用いることを検討している。

マグネトロンスパッタ法ではスパッタガス圧や基板温度、バイアスの有無など、成膜条件の違いにより作製した薄膜の

特性が変化する^{11,12)}。この薄膜の特性の違いは磁歪に対して大きな影響を与えることが推定できる。この支配因子の中でもスパッタガス圧力は基板に入射する粒子のエネルギーに大きく影響を与えるため、膜の組成や組織に大きく影響を及ぼす可能性が高い。

そこで本研究では、これら成膜条件のうち主にスパッタガス圧を変えて成膜を行い、同一ターゲットを用いてSm-Fe薄膜におけるスパッタガス圧と組成の関係を検討した。さらに、ターゲット組成を調整することにより、同一組成の薄膜に関するスパッタガス圧と磁歪の関係について検討することも目的とした。

2. 実 験 方 法

成膜にはDCマグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲットはSm-Fe板(SmFe_{1.9})上にサマリウムチップ(99.9%)又は鉄チップ(99.9%)を導電性樹脂により接着したチップターゲットを使用した。組成はSm-Fe板上に貼り付けるサマリウムチップと鉄チップの量を変えることにより制御した。基板には単結晶Siウェハ(100)を用いた。Sm-Fe薄膜の成膜条件は到達真空度 5.0×10^{-4} Pa、スパッタリングガスはアルゴン(純度5N)でアルゴンガス圧0.2, 0.5, 0.8, 1.0 Pa、スパッタ電力200 W、成膜時間3.6 ks、基板-ターゲット間距離90 mm、基板温度 310 ± 10 Kで行った。

*1 東海大学大学院生(Graduate Student, Tokai University)

*2 東海大学学生(Undergraduate Student, Tokai University)

装置のリークレートは $1.64 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ で行った. Sm-Fe 薄膜の膜厚は $2.7 \pm 0.4 \mu\text{m}$ であった.

組成分析はエネルギー分散型 X 線分光法を用いた. 膜厚測定は表面形状測定装置 DEKTAK3 (日本真空株式会社製) を用いた. 構造解析には薄膜 X 線回折装置 (XRD; Cu K_α 線; X'Pert-MRD, PHILIPS) を用い X 線の入射角度 (α) を 1.5° として α - 2θ 法で行った. 磁歪測定は光楕子法を用いた. なお磁歪計算における Sm-Fe 薄膜のヤング率は 40 GPa として計算した¹³⁾. 磁化特性の測定には試料振動型磁化力計 (VSM; Model BHV-55, RIKEN) を用いた. 磁歪測定, 磁化特性の測定における印加磁場範囲は $\pm 1.2 \text{ MA/m}$ とし薄膜の面内方向に磁場を印加した.

3. 実験結果

3.1 Sm-Fe 合金組成のスパッタガス圧依存性

Fig. 1 に同一ターゲットを用い, 成膜条件においてスパッタガス圧のみを変えた場合の Sm-Fe 合金の原子比の変化を示す. スパッタガス圧 (P_{Ar}/Pa) の 0.2 から 1 Pa の増加に伴い, Sm-Fe 原子比 (SmFe_x) が $\text{SmFe}_{2.4}$ から SmFe_2 へと Sm が増加することを見出し, 次式に示す傾向がみられた.

$$X_{\text{Fe}} = -0.61 \log (P_{\text{Ar}}/\text{Pa}) + 2.0 \quad (1)$$

3.2 Sm-Fe 薄膜の膜厚に及ぼすスパッタガス圧依存性

Sm-Fe 薄膜はスパッタガス圧が高いほど膜厚が薄くなる傾向が確認された. 膜厚は 3.6 ks で成膜した場合スパッタガス圧 0.2 Pa において $3.1 \mu\text{m}$ であり, スパッタガス圧を高くするにつれて膜厚が減少し, スパッタガス圧 1.0 Pa において $2.3 \mu\text{m}$ であった.

3.3 $\text{SmFe}_{2.2}$ 薄膜の磁歪に及ぼすスパッタガス圧依存性

Fig. 2 にはターゲット組成を制御し, スパッタガス圧 0.2 Pa, 0.5 Pa, 0.8 Pa, 1.0 Pa で成膜した $\text{SmFe}_{2.2}$ 薄膜にお

Fig. 1 Atomic ratio (X) of SmFe_x alloy thin films as a function of the sputtering (Ar) gas pressure (P_{Ar}/Pa).

る XRD 測定結果を示す. なお Fig. 2 中の Fe, Sm, SmFe_2 , Sm_2O_3 , SmFe_3 の直線は ICDD カードのデータである (ICDD カード番号; Fe: 06-0696, Sm: 06-0419, SmFe_2 : 25-1152, Sm_2O_3 : 19-1114, SmFe_3 : 50-1450). スパッタガス圧 0.2 Pa で作製した薄膜は明瞭な結晶ピークが見られずアモルファス単相である可能性が高い. 一方, スパッタガス圧 0.5 Pa, 0.8 Pa, 1.0 Pa で作製した薄膜は 28.5° 付近に鉄が固溶している Sm 合金相や Sm_2O_3 酸化物相に近い結晶ピークが確認されるだけでなく, アモルファス相あるいは微結晶構造に特有な XRD パターンも見られ, 混合相である.

Fig. 3 にはターゲット組成を制御し, スパッタガス圧 0.5 Pa と 0.8 Pa で成膜した $\text{SmFe}_{2.2}$ 薄膜の断面 SEM 像を示す. スパッタガス圧 0.5 Pa で作製した薄膜は 0.8 Pa に比較して膜全体に広がる明瞭な柱状構造がみられず, 微細な柱状構造になっていると推察される.

Fig. 4 にはターゲット組成を制御し, スパッタガス圧 0.5 Pa と 0.8 Pa で成膜した $\text{SmFe}_{2.2}$ 薄膜における面内方向の VSM 測定結果を示す. VSM の測定結果からはスパッタガス圧 0.8 Pa の方がスパッタガス圧 0.5 Pa より磁化率が小さい事がわかった.

Fig. 5 にはターゲット組成を制御し, スパッタガス圧 0.2 Pa, 0.5 Pa, 0.8 Pa で成膜した $\text{SmFe}_{2.2}$ 薄膜における印加磁場 $\pm 1.2 \text{ MA/m}$ でのスパッタガス圧の違いによる磁歪量のデータを示す. スパッタガス圧の低下に伴い, 最大磁歪は増大した. また, 400 kA/m までの低磁場範囲において磁歪はほぼ飽和しており, 400 kA/m における磁歪量はスパッタガス圧が 0.2 Pa, 0.5 Pa, 0.8 Pa の時, それぞれ 900 ppm, 690 ppm, 550 ppm であった. ヒステリシスはどの試料も小さか

Fig. 2 XRD patterns of $\text{SmFe}_{2.2}$ films at different sputtering gas pressures of 0.2, 0.5, 0.8 and 1.0 Pa.

Fig. 3 Cross sectional SEM images of $\text{SmFe}_{2.2}$ film formed on Si substrate at different sputtering gas pressures of (a) 0.5 and (b) 0.8 Pa.

Fig. 4 A magnetization curve of the $\text{SmFe}_{2.2}$ thin films at different sputtering gas pressures of 0.5 and 0.8 Pa.

った. さらに, スパッタガス圧 1.0 Pa で作製した薄膜になると明確な磁歪減少が検出されなかった.

Fig. 6 には $\text{SmFe}_{2.2}$ 薄膜における印加磁場 80 kA/m でのスパッタガス圧の違いによる磁歪量のデータを示す. 印加磁場 80 kA/m においては, スパッタガス圧の低下に伴い磁歪が高まり, スパッタガス圧 0.2 Pa においては高い磁歪感受率の試料が得られた.

Fig. 5 Magnetostriction of $\text{SmFe}_{2.2}$ films at different sputtering gas pressures of 0.2, 0.5 and 0.8 Pa.

Fig. 6 Magnetostriction of $\text{SmFe}_{2.2}$ films at different sputtering gas pressures of 0.2, 0.5 and 0.8 Pa.

4. 考 察

4.1 スパッタガス圧による組成制御

スパッタガス圧が高い膜において膜の Sm 含有量が増加した要因は, スパッタガス圧が高くなるにつれて, 原子量の軽い Fe 原子 (原子量: 55.847) の方が Sm 原子 (原子量: 150.36) より散乱されやすくなり, 基板に到達する Fe 原子が減少したためと考察した. これは Fe 原子の原子量が Sm よりも小さいために, スパッタされた Fe 原子の運動量がスパッタされた Sm 原子よりも小さいことから, ターゲットから基板に到達するまでの間にスパッタガスである Ar ガスに衝突した際に Fe 原子の方が散乱されやすくなると説明できる. よって, スパッタガス圧が高くなるほど, スパッタ粒子の Ar ガスに対する衝突確率が増加することによって, Fe

原子の散乱確率が増加し Sm 含有量が増加する結果になったと考察される。

4.2 スパッタガス圧と膜厚の関係

スパッタガス圧を高くすると膜厚が薄くなる傾向が確認された。この要因としてはスパッタガス圧を高くすることにより、成膜時のチャンバー内の Ar ガスが増加することから説明できる。すなわち、スパッタガス圧が高くなるほど、スパッタ粒子の Ar ガスに対する衝突確率が増加することによってスパッタ粒子の散乱確率が増加し、基板に到達できるスパッタ粒子が減少したことによって膜厚が薄くなったと考察される。

4.3 スパッタガス圧と磁歪の関係

SmFe_{2.2} 薄膜において磁歪量がスパッタガス圧の違いによって変化した要因については以下に考察する。まず Fig. 2 からはスパッタガス圧が高くなることにより、鉄が固溶している Sm 合金相や Sm₂O₃ 酸化物結晶相の体積分率の増加が XRD で確認された。これはスパッタガス圧の高い方が、成膜速度が遅くなり膜中にチャンバー内の残留ガスが取り込まれたために Sm₂O₃ 酸化物結晶相が生成し、さらにその生成熱に伴い鉄が固溶している Sm 合金相を形成すると考察した。よって、スパッタガス圧が高いほうにおいて磁歪量が減少した要因は Fig. 2 の X 線回折より、スパッタガス圧を高めた事により鉄が固溶している Sm 合金相や Sm₂O₃ 酸化物結晶相が増加したためと考察される。これは、室温において磁歪をほとんど示さない Sm 結晶相や Sm₂O₃ 酸化物結晶相の影響を考慮にいと、鉄が固溶している Sm 合金相の増加や Sm₂O₃ 酸化物結晶相の増加によって試料の磁歪に寄与する高磁歪を示すアモルファス相の体積分率が減少したと考察した。

また、Fig. 3 の断面 SEM 像と Thornton モデル¹¹⁾より磁歪の減少について次に考察する。Fig. 3 の断面 SEM 像からはスパッタガス圧 0.8 Pa で柱状構造の組織が観察され、スパッタガス圧 0.5 Pa では柱状構造が観察されず、均質なアモルファス相であった。この組織構造の違いは Thornton モデルより¹¹⁾、スパッタガス圧 0.5 Pa と 0.8 Pa ではそれぞれ微細構造である ZONE T、膜の表面粗さが粗くボイドの多

い ZONE 1 の組織構造になっていることが推察できる。よって、磁歪量が減少した要因は ZONE 1 の膜の方が ZONE T の膜よりもボイドが多く膜密度が小さいために、高磁歪を示すアモルファス相の体積分率が減少したためと考察される。

さらに、Fig. 5 の磁歪量の変化は次のように考察される。スパッタガス圧 0.5 Pa の方がスパッタガス圧 0.8 Pa よりも磁歪量が多いのは磁化率がスパッタガス圧 0.5 Pa の方が大きいことから説明できる。

5. 結 言

本研究では DC マグネトロンスパッタリング装置にてスパッタガス圧を変えて組成を制御し、Sm-Fe 薄膜を作製した。さらに、同一組成の試料の磁歪に及ぼすスパッタリングガス圧の影響を検討した。その結果磁歪量はスパッタガス圧が低い方が増加した。これは鉄が固溶している Sm 合金相や Sm₂O₃ 酸化物の低磁歪結晶相の体積比が少ないために高磁歪アモルファス相の体積分率が多いためと考察した。

文 献

- 1) A. E. Clark and H. S. Belson: Phys. Rev. B **5**(1972) 3642-3644.
- 2) T. Shima, H. Yokoyama and H. Fujimori: J. Alloy. Compd. **258**(1997) 149-154.
- 3) S. H. Lim, Y. S. Choi, S. H. Han, H. J. Kim, T. Shima and H. Fujimori: J. Magn. Magn. Mater. **189**(1998) 1-7.
- 4) H. Yabe and Y. Nishi: Tetsu-to-hagane **89**(2003) 93-98.
- 5) H. Yabe and Y. Nishi: Jpn. J. Appl. Phys. **42**(2003) 96-99.
- 6) Y. Nishi and H. Yabe: J. Appl. Electromagn. and Mech. **10**(2002) 394-399.
- 7) M. Wada, H.-H. Uchida, Y. Matsumura, H. Uchida and H. Kaneko: Thin Solid Films **281-282**(1996) 503-506.
- 8) M. Wada, H. Uchida and H. Kaneko, J. Alloy. Compd. **258**(1997) 143-148.
- 9) M. Sahashi and T. Kovayashi: J. Acoustical Soc. Japan **466**(1990) 591-599.
- 10) V. Koeninger, Y. Matsumura, H. H. Uchida and H. Uchida: J. Alloy. Compd. **211/212**(1994) 581-584.
- 11) J. Thornton: J. Vac. Sci. Technol. A **4**(1986) 3059-3065.
- 12) Y. Hayashi, T. Honda, M. Yamaguchi and K. I. Arai: The Paper of Technical Meeting on Magnetism IEE Japan **MAG-93**(1993) 95-102.
- 13) A. E. Clark and H. Eda: *Magnetostrictive Materials*, (The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., Tokyo, 1995) pp. 52.