Fe-Pt スパッタ厚膜磁石の磁気特性

Magnetic Properties of Fe-Pt Sputtered Thick Film Magnet

青山 均・本蔵義信

愛知製鋼株式会社, 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 (〒476)

H. Aoyama and Y. Honkura

Aichi Steel Works, Ltd., 1 Wano-wari, Arao-machi, Tokai-shi, Aichi 476

Sputtering conditions are investigated in order to deposit Fe-Pt thick film magnet. Argon pressure, input power, and target-substrate distance are determined to obtain a high maximum energy product film. Under the conditions, a film of 129 μm thickness with a maximum energy product of 104 kJ/m^3 (13.1 MGOe) is obtained. Examination of the microstructure indicates that the small grain size gives a better coercive force than that of bulk material. The obtained magnetic properties are considered to be sufficient for certain applications of micro-machines.

Key words: Fe-Pt, sputtered film, thick film, micro-machine, high coercive force, order-disorder transformation, twin structure

1. はじめに

高性能の膜磁石が近年のマイクロマシン研究において求められている。膜磁石は、磁束の発生源としてある程度の体積を持つ厚膜が必要とされるが、厚膜化の研究は緒についたばかりである。例えば、NdFeB 系では、20 μm の厚膜の作製が試みられているが、その最大エネルギー積は 64 kJ/m^3 程度であり、1 μm 厚の膜に比較すると 1/3 に低下する¹⁾。

一方、医療用途はマイクロマシンの早期実用化が最も期待されているが、この分野では材料の生体安全性が重要となる。希土類磁石は生体内で腐食するため直接使用することは不可能である²⁾。これに対し、白金系の磁石は、耐食性に優れ、かつ希土類磁石に次ぐ高い磁気特性を有しているため医療用マイクロマシン材料として有望である。

中でも、Fe-Pt は、スパッタリングにより薄膜化すると、800 kA/m 以上という、バルクでは得られない高保磁力を示すことが近年見いだされ³⁾、高い磁気特性を期待できる合金である。しかし、永久磁石の性能の指標として重要な $(BH)_{\text{max}}$ についての報告はなく、また、厚膜化の試みもなされていない。

このことから、我々は Fe-Pt 磁石において、100 μm 以上の厚さで高い磁気特性を持ったスパッタ膜磁石を作製を試みた。

2. 実験方法

厚膜を効率よく作製するため、成膜速度の高い DC 2 極マグネトロンスパッタ装置 (日本真空技術(株)製 SH-550) で成膜を行った。ターゲットは直径 203 mm (8 インチ) の Fe ター

ゲット上に Pt チップを配置した複合ターゲットを用い、ガラス基板上に成膜を行った。Pt チップは 1 mm 厚で 20 mm 角の板を使用した。原料の純度は Fe が 99.9%, Pt が 99.99% であった。

成膜パラメータは、アルゴン圧力、投入電力、ターゲット-基板間距離の三つを取り上げ、約 2 μm 厚の試料を作製して検討を行った。その後選定した条件で 100 μm 程度の厚膜の成膜を行うことにした。

成膜した試料は石英管中にアルゴン封入して 300 から 800°C まで 100°C ごとの各温度で 30 分間熱処理し、その後磁気特性の測定に供した。

磁気特性の評価は振動試料型磁力計 (VSM) を用い、印加磁場の大きさは最大 1200 kA/m、印加方向は膜の面内方向とした。試料の組成は高周波誘導結合プラズマ発光分光法および EPMA により評価した。膜厚は、2 μm の試料については触針式膜厚計で測定し、厚膜についてはガラス基板から剝離後にマイクロメーターで測定した。TEM 観察用の試料はイオンミリングによって薄膜化し、観察は 200 kV の電子顕微鏡で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 スパッタリング条件の検討

3.1.1 アルゴン圧力の影響 スパッタリングの際のアルゴン圧力は膜の磁気特性に大きく影響する。アルゴン圧力を 0.2

Fig. 1 Effect of the argon pressure on maximum energy product of 2- μm -thick Fe-Pt alloy film. Specimens were annealed at 500°C for 0.5 h.

から 2.0 Pa まで変化させた時の磁気特性の変化を Fig. 1 に示す。最大エネルギー積は 0.6 Pa 付近でピークを示す。このため、アルゴン圧力 0.6 Pa を成膜の条件とした。

3.1.2 投入電力の影響 厚膜作製においては、投入電力を大きくして成膜速度を上げ、成膜時間の短縮を図ることが重要である。投入電力を 0.3 から 2.5 kW まで変化させた際の、成膜速度と最大エネルギー積を Fig. 2 に示す。投入電力は、成膜速度とほぼ比例関係にあるが、最大エネルギー積は逆に減少し、高い磁気特性を得るには成膜速度を低くする方が好ましい。そこで、100 μm の成膜が 1 日で完了することを目処として、投入電力値を 0.7 kW とした。

3.1.3 ターゲット-基板間距離 ターゲットと基板を近づけると、より少ない投入電力で同等の成膜速度を得ることができる。このため、ターゲット-基板間距離が磁気特性に及ぼす影響を調べた。その際、投入電力は成膜速度がほぼ 0.07 $\mu\text{m}/\text{min}$ になるよう調整した。この結果、ターゲットと基板を近づけると磁気特性が低下することがわかった (Fig. 3)。そこで、磁気特性が大きく低下しない範囲で距離を小さくすることとし、ターゲット-基板間距離は 100 mm とした。

Fig. 2 Effect of the input power on deposition rate and maximum energy product of 2- μm -thick Fe-Pt alloy film. Specimens were annealed at 500°C for 0.5 h.

Fig. 3 Effect of the target-substrate distance on maximum energy product of 2- μm -thick Fe-Pt alloy film. Specimens were annealed at 500°C for 0.5 h.

3.1.4 その他の条件 Pt チップは、1:1 の組成の Fe-Pt 合金が得られるよう、適当な個数を同心円状にターゲット上に配置した。基板は、水冷した基板電極上に設置して間接的に冷却した。成膜前の到達真空度は 8×10^{-5} Pa 以下とした。

以上の条件で、120 μm の膜厚を目標として 25 時間の連続成膜を行った。成膜条件を Table 1 にまとめて示す。

Table 1 Sputtering conditions for Fe-Pt alloy thick film

Background pressure	8×10^{-5} Pa
Argon pressure	0.6 Pa
Input power	0.7 kW
Sputtering rate	0.08 $\mu\text{m}/\text{min}$
Substrate temperature control	Water cooling
Target	Pt chip on Fe
Substrate	Glass
Target-substrate distance	100mm

3.2 厚膜磁石の特性

3.2.1 膜厚および組成 得られた膜厚は 129 μm であり、所期の目標を満たしていた。

ICP 分析による組成分析の結果、Pt 濃度は 46.2 at% であり、やや Fe 分が多いが、等原子比に近い組成が得られた。

さらに試料の組成分布を詳しく知るため、膜厚方向に EPMA を実施した。結果を Fig. 4 に示す。初期の組成は狙い通りの等原子比であるが、成膜が進むにつれて Pt 分が減少し、膜の最表面では 43 at% にまで低下する。この組成変動は、スパッタ中に Pt チップが減っていくことや、ターゲットのエロージョン部分が拡大してマグネトロンの効率上がり、Fe のスパッタ率が上がることなどが理由であると考えられる。こういった組成変動を避ける一つの方策としては、あらかじめ所望の成分に調整された合金ターゲットを使用することが挙げられる。

3.2.2 磁気特性 まず、As sputter 状態での磁化曲線を、2 μm 厚の膜の代表例とともに Fig. 5 に示す。膜の面内に磁場印加を行っているため、磁化曲線の反磁界補正は行っていない。

Fig. 4 Pt and Fe concentration distribution across the film thickness.

2 μm 厚の膜は軟磁気特性を示し、80 kA/m 程度の磁場で飽和する。飽和磁化の値は約 1.3 T であった。これは、薄膜についての渡辺ら⁵⁾の結果と一致する。これに対し、129 μm 厚の膜は、成膜直後にすでに硬質磁性成分が生じている。Fe-Pt においては、不規則状態の合金が規則化することによって保磁力が発生する⁴⁾ので、上記の結果は成膜中にすでに規則化が多少進行しているためと考えられる。

次に、300~800°C で 30 分間の熱処理を施し、熱処理温度が磁気特性に及ぼす影響を調査した。

保磁力に及ぼす熱処理の影響を Fig. 6 に示す。保磁力は 300°C から 400°C の間で急激に向上する。この挙動は薄膜についての渡辺ら⁵⁾の結果と同様である。これは、この温度で規則相が生成するためと考えられる。

保磁力のピーク値は、580 kA/m (7.3 kOe) であった。これは、渡辺と増本⁶⁾により報告されたバルク材料の最高値である 340 kA/m をはるかに上回る。しかし、薄膜についての結果と比較するとやや低い。すなわち、ほぼ同等の条件 (Pt 濃度 46 at% 付近、500°C で 30 分間の熱処理、1230 kA/m の印加磁場) では、約 720 kA/m の保磁力が報告されている⁵⁾のに対し、本研究で得られた値は 490 kA/m であった。この点について

は次の 3.2.3 組織観察の項で考察する。

次に最大エネルギー積に及ぼす熱処理の影響を Fig. 7 に示す。700°C で最大エネルギー積はピークを示し、104 kJ/m³ (13.1 MGOe) の値が得られた。このとき磁化曲線を 2 μm 厚の試料とともに示す (Fig. 8)。厚膜はやや角形性が劣ることが認められる。Fe-Pt 膜の保磁力は、Pt 濃度に強く依存する⁵⁾ため、前述の成分変動により、膜内に微視的に保磁力のばらつきが生じ、これが角形性の低下の一因となっていると推測される。

以上で得られた磁気特性は、マイクロマシンの特種な用途には十分に使用できるレベルにあると判断される。

3.2.3 組織観察 Fe-Pt 薄膜がバルク材料と違って大きな保磁力を示す理由は、薄膜プロセスによって得られる微結晶を熱処理することによって、微細な双晶が生じるためであると推測されている⁵⁾。これを確認するため、700°C で 30 分間熱処理した試料の組織を TEM によって観察した。Fig. 9 に TEM 写真を示す。

粒内に双晶と思われる微細な縞状組織を持った、1000~1500 Å 程度の大きさの結晶粒が観察された。本研究においてバルクに比し高い保磁力が得られた理由は、この微細な結晶に

Fig. 5 M - H loops of Fe-Pt alloy film as sputtered.

Fig. 6 Effect of the annealing temperature on the coercive force of Fe-Pt alloy thick film.

Fig. 7 Effect of the annealing temperature on maximum energy product of Fe-Pt alloy thick film.

Fig. 8 M - H loops of Fe-Pt alloy film after annealing. Specimens were annealed at 700°C for 0.5 h.

Fig. 9 TEM micrograph of Fe-Pt alloy thick film.

よると考えられる。しかし、前述の渡辺らは Fe-Pt 薄膜の結晶粒として $400\sim 500\text{\AA}$ の大きさを報告しており、それと比較すると大きさが 2~3 倍程度増大している。これが膜としてはやや低い保磁力をもたらした原因と推測される。

結晶粒の増大および, as sputter 状態での規則化の進行から, 成膜中に膜の温度が上昇していることが推測される。冷却を基板の裏面から行っているため, 厚膜化に伴って最表面での冷却効率が低下し, 温度の上昇をもたらしている可能性が高い。厚膜でより良い磁気特性を得るためには, 成膜中の膜温度をさらに詳しく調査し, 冷却を強化する必要があると思われる。

4. ま と め

(1) Fe-Pt 厚膜磁石の成膜に関し, アルゴン圧力, 投入電力, ターゲット-基板間距離の三つのスパッタ条件について検討し, $129\mu\text{m}$ 厚で 104 kJ/m^3 (13.1 MGOe) の最大エネルギー

積を持った Fe-Pt 厚膜磁石を得た。

(2) 得られた保磁力の値は, 700°C で 30 分間熱処理した試料において 580 kA/m (7.3 kOe) であった。これは, バルク材料の最高値である 340 kA/m を上回り, スパッタプロセスによる保磁力の向上が確認できた。その際の結晶粒径は $1000\sim 1500\text{\AA}$ であった。

(3) 膜の断面方向に組成の変動が見られた。成膜当初は等原子比であるが, 成膜が進むにつれて Pt 分が減少し, 膜の最表面では 43 at% にまで低下した。これはスパッタ中のターゲット材料の減少などが理由であると考えられる。この組成変動は, 膜内での微視的な保磁力のばらつきをもたらし, 磁化曲線の角形性の低下の一因となっていると考えられる。

(4) 得られた厚膜は, as sputter 状態で軟磁性の中に硬質磁性成分が生じていた。これは成膜中の規則化の進行によると考えられる。このことと, 結晶粒径に関する考察から, 成膜中の膜の温度上昇が推測される。

謝 辞 TEM 観察にご協力いただいた(株)豊田中央研究所の多田雅昭氏, 鈴木教友氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 山下慎次, 山崎二郎, 池田満昭, 岩渕憲昭, 筒井幸雄, 京良裕行: 第 15 回日本応用磁気学会学術講演概要集, p. 198 (1991).
- 2) 本蔵義信, 田中貴信, 岩間義郎: 日本応用磁気学会誌, **14**, 477 (1990).
- 3) J. A. Aboaf, T. R. McGuire, S. R. Herd, and E. Klokholm: *IEEE Trans. Magn.*, **20**, 1642 (1984).
- 4) 山本達治, 河邑啓太: 日本金属学会会報, **8**, 421 (1969).
- 5) 渡辺雅人, 中山孝文, 渡辺 清, 平賀賢二: 日本応用磁気学会誌, **17**, 181 (1993).
- 6) 渡辺 清, 増本 量: 日本金属学会誌, **47**, 699 (1983).

1995 年 10 月 16 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録