

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03978

研究課題名(和文) 高速堆積法によるMEMS応用に向けたサブミリ厚磁石膜の創製と微細加工

研究課題名(英文) Preparation and micro-machining of sub-milli thick-film magnets prepared using a high depo

研究代表者

中野 正基 (NAKANO, Masaki)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：20274623

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、研究代表者らが開発した膜堆積技術である「高速PLD(Pulsed Laser Deposition)法」を用い、厚膜磁石のMEMS応用の実現に向けて、(1) Si(シリコン)基板やガラス基板上での優れた磁気特性の希土類系磁石の開発と、(2)その試料に対する微細加工技術の確立を確立した。具体的には、組織制御や下地層利用による磁気特性の向上、上記(1)の試料に対する微細加工などを通じて、MEMSデバイスの開発に向けて必要となる基礎技術を確立させた。

研究成果の概要(英文)：In the study, we could achieve the following two items to apply rare-earth thick-film magnets prepared using a PLD method with a high deposition rate to MEMS applications. (1) Preparation of rare-earth film magnets with good magnetic properties deposited on Si and glass substrates and (2) Adoption of micro-machining technology to the films. Firstly, we could enhance the magnetic properties of PLD-made films using a control of microstructure together with a usage of a under layer. Secondly, we could obtain a fundamental technique for the development of MEMS comprising the above-mentioned films through the micro-machining technology.

研究分野：磁性材料

キーワード：厚膜磁石 希土類磁石 PLD法 MEMS 微細加工

1. 研究開始当初の背景

電子機器の小型・高効率化に貢献する「厚さ数 10 μm 以上の小型磁石(厚膜磁石)」の研究開発はスパッタリング法・メッキ法等の成膜手法を用い国内外で盛んに進められている。研究代表者らは 2000 年初頭、成膜速度 40 μm/h の「高速成膜 PLD 法」を確立し、「Nd (ネオジウム)-Fe (鉄)-B (ボロン)系厚膜磁石」を作製すると共に、その試料を搭載した「0.8 mm 厚の世界最小 DC ブラシレスモータ」を開発した。更に、「成膜速度の増加(最大 90 μm/h)」、「異方性厚膜磁石の開発」、「微細粒等方性厚膜磁石の開発」といった「厚膜磁石の製造方法とその性能」を発展させ、数種類の小型デバイスへの応用を実現した。しかしながら、上記の全ての成果は金属基板上で作製した試料のものであり、厚膜磁石の MEMS 応用を鑑みると、シリコン (Si) 基板やガラス基板上での実現が必須となる。

スパッタリング法を用い、Si 基板等への Nd-Fe-B 系磁石膜の作製と微細加工に関する研究は、東京工業大学、兵庫県立大学やフランスのグループ等がすでに報告している。その際、Nd-Fe-B の主成分の Fe と Si 基板の線膨張係数の差により成膜や熱処理に伴う内部応力が発生し、試料が剥離するという問題があるため、両者の中間の線膨張係数を持つ Ta をバッファ層として用い、膜厚 20 μm を実現している。しかしながら、十分な磁界を磁石膜より供給するために膜厚を更に増加させるには、それに伴い、Ta 層の厚みも増加するため、成膜後のダイシング加工が著しく困難となる。また、スパッタリング法は成膜速度が遅いという問題もある。

本研究では、(1)Si 基板やガラス基板へ高速成膜下で作製した Nd (もしくは Pr: プラセオジウム)-Fe-B 系磁石の厚膜化と磁気特性向上ならびに(2)厚膜磁石への MEMS 応用に向けての微細加工の検討を行った。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが開発した膜堆積技術である「高速 PLD(Pulsed Laser Deposition)法」を用い、厚膜磁石の MEMS 応用の実現に向けて、「Si (シリコン) 基板やガラス基板上での優れた磁気特性の希土類系磁石の開発」と、「その試料に対する微細加工技術の確立」に取り組む。具体的には、(1)組織制御や下地層利用による磁気特性の向上、(2)上記(1)の試料に対する微細加工などを通じて、MEMS デバイスの開発に向けて必要となる基礎技術を確立する事を目的とする。

3. 研究の方法

10 rpm 程度で回転させた Nd (or Pr)-Fe-B ターゲット に Nd-YAG パルスレーザを照射することで、対面に設置した Si やガラス基板上に Nd-Fe-B 系磁石膜を成膜した。その際、レーザビームの集光度を下げ、ターゲット組成とほぼ同じ組成を有する数 μm 径程度の微粒子を短時間に数多く基板上に堆積させる条件により、比較的高速な成膜速度の下で、再現性良く Nd-Fe-B 系磁石膜を作製した。具体的には、Nd-YAG レーザからのレーザビーム(直径 8 mm 程度)を焦点距離 500 mm の集光レンズを用いターゲットへ集光させる際、レーザビームの集光状態の指標として、ディフォーカス率 (DF Rate) を

$$DF Rate = (TD - FD) / FD$$

固定した。ここで、上記式の TD と FD はそれぞれ「ターゲットと集光レンズまでの距離」、「焦点距離」を意味する。レーザが真空チェンバに進入する直前で測定した「レーザパワー」と「ターゲットに照射されたレーザのスポットサイズ」の両方の数値を利用して見積もったエネルギー密度を数 J/cm² に固定した。加えて成膜後のいずれの試料もアモルファス構造を有していたため、数秒の極短時間熱処理により結晶化させた。ガラス下地層を用いた実験では、自然酸化膜 (1 nm) 付き Si 基板にガラス板 (松浪硝子 S1111) をターゲットとして用いて成膜し、その後 Nd-Fe-B 系磁石膜を成膜した。基板には 5 mm 角の酸化膜付き(100)単結晶 Si 基板もしくはガラス(TEMPAX Float, Schott AG)を用いた。Si 基板の熱酸化膜の厚みは約 500 nm、自然酸化膜の厚みは数 nm である。

4. 研究成果

(1) Si 基板上への厚膜化と微細加工

我々は Nd-Fe-B 系磁石膜を構成する Nd 元素が Si と Nd₂Fe₁₄B 相のほぼ中間の線膨張係数を持つ事に着目し、Nd-Fe-B 系磁石膜の Nd 含有量を化学量論組成より増加させ、Nd 元素を結晶粒界や三重点に析出させることにより応力を緩和し、図 1 に示す様に Si 基板上に 160 μm まで膜厚増加が可能であることを見出すと共に、熱処理過程を通じ試料が破壊される際は、Si 基板からの磁石膜の剥離は生じず、Si 基板の内部より壊れる様子が常に確認された。100 nm 程度の熱酸化膜が施されている Si 基板上へスパッタリング法により Nd-Fe-B 系磁石膜が成膜された際は、磁石膜が剥離する報告がある。そこで、我々の実験においては、約 500 nm 厚の熱酸化膜が Si 基板に付与されていた既報の実験とは別に、熱酸化膜なし(自然酸化膜)の Si 基板上に同様

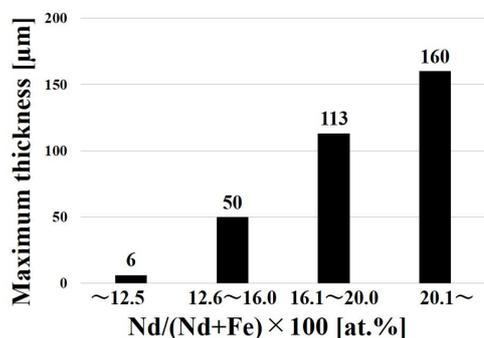


図1 Nd含有量増加による厚膜化

な実験を試み比較検討した。上記2種類のSi基板上に磁石膜を成膜し、熱処理後に機械的破壊が生じなかった等方性Nd-Fe-B系磁石膜の残留磁気分極ならびに保磁力のNd含有量依存性を示したものである。ほぼ同程度のNd含有量の試料を作製した際、いずれのSi基板の磁気特性も同程度の値を示す、すなわち酸化膜による非磁性領域は磁石膜の厚みに対し著しく薄く、磁気特性に及ぼす酸化膜の影響は小さいことが了解される。一方、機械特性に及ぼす熱酸化膜の影響を検討した結果、熱酸化膜のSi基板上において、Nd含有量が15 at.%以下のNd-Fe-B系磁石膜では20 μm厚以上、20 at.%以下のものでは60 μm厚以上の多くの試料が基板内部から破壊し、Nd含有量を20 at.%より増加させることにより、熱処理後も160 μm厚まで機械的破壊が生じず厚膜化できることが了解される。自然酸化膜付きSi基板に成膜した際は、Nd含有量を20 at.%より増加させても20 μm厚以上の多くの試料において「剥離現象」が生じた。現在、熱酸化膜の厚みを変化させた実験を進めており、「剥離」と「破壊」の現象が混在する様子が観察されている。詳細なメカニズムの検討は進めていくものの、酸化膜の厚みに依存する化合物の形成が磁石膜とSi基板の「接合力」に影響を及ぼしている事が推察される。上記の結果、Nd-Fe-B系磁石膜の「Nd含有量」や「Si基板上の熱酸化膜の厚み」を選択することにより、100 μm厚を超える試料が実現でき、更にその試料に対しダイシング加工を施しても磁気ならびに機械特性が劣化しないことを確認している。更に本研究では、磁石膜のMEMS応用を鑑みて、反磁界の影響を低減させ磁石膜より供給する磁界を増加させる、マイクロ着磁への展開を図るなどの目的として、Nd-Fe-B系磁石膜のケミカルエッチングを試みた。具体的には、成膜した約70 μm厚のNd-Fe-B系磁石膜上にフォトリソを塗布し、部分的にフォトリソを除去した後、磁石膜を削るために硝酸を利用し、更には残ったフォトリソを除去する事により、部分的に磁石膜を取り除い

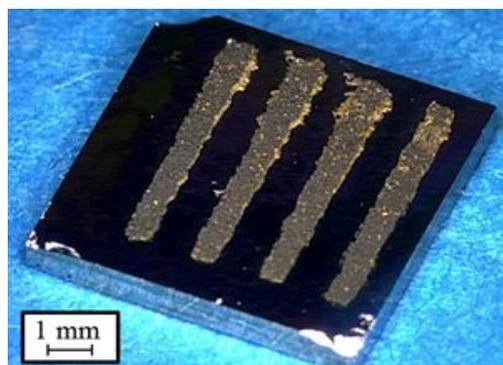


図2 ケミカルエッチングした厚膜磁石

た。ケミカルエッチング処理前後の試料の様子を図2に示す。現状では、エッチングのラインスペース幅は約500 μmであり、今後更なる低減を目指す必要はある。エッチング前の磁気特性(残留磁気分極: 0.6 T, 保磁力: 1330 kA/m, $(BH)_{max}$: 64 kJ/m³)の値に対し、エッチングによるJ-Hループの形状変化は小さい、すなわち磁気特性の劣化はほとんど観察されなかった。Nd-Fe-B系焼結磁石に対し、研磨加工を施した際、研磨面上での「欠陥領域」や「酸化」の影響により、磁気特性が劣化する事は知られている。焼結磁石においては数 μm径の結晶粒径であるのに対し、極短時間での熱処理による磁石膜の平均粒径は数10 nmと著しく小さいため、微細加工による劣化への影響を及ぼす範囲が小さくなったものと考えられる。

(2) ガラス下地層を利用した磁気特性向上

PLD法でガラス膜を自然酸化膜(1 nm厚)付きSi基板上に成膜したところ、約70 μm/hと比較的高い成膜速度が得られ、ターゲットであるガラス板とガラス膜を構成する元素で少なくともSiとOの含有量は同程度であった。図3にガラス下地層の有無が破壊現象の抑制に及ぼす影響を示す。従来の熱酸化膜(500 nm厚)付きSi基板上に成膜した磁石膜(図3中: Δ, ▲)の場合、Nd含有量の増加に従い、破壊することなく厚膜化できることが確認される。破壊することなく作製できた試料の界面付近のTEM観察を行うと、余剰なNdが粒界相、三重点に析出するだけでなく、Si基板と磁石膜の界面近傍にも析出し、熱処理における基板と厚膜磁石の線膨張係数の差を起源とする応力を緩和し、最大膜厚の増加に貢献したものと推察される。しかしながら、化学量論組成よりも多量に存在するNdは、残留磁気分極ならびに $(BH)_{max}$ の低下を招くため、好ましくない。一方、自然酸化膜(1 nm厚)付きSi基板上にガラス下地層を施した場合は(図3中: ○)、従来の熱酸化膜付きSi基板上に磁石膜を成膜した際

に基板破壊 (図 3 中: ▲) していた領域 (Nd 含有量: 10 ~ 15 at. %) での磁石膜の作製を可能にした。ガラス下地層が基板破壊の抑制を

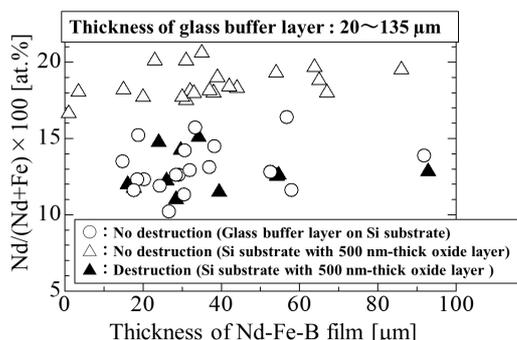


図 3 ガラス下地層による Nd 含有量低減

可能にする原因の一つとして, Si 基板と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の間の線膨張係数を持つガラスを下地層として挿入したことにより, 上記の「余剰な Nd」と同様に熱処理時の応力を緩和したためであると考えられる。すなわち, 線膨張係数の差を起源とする応力の緩和に用いる材料を Nd からガラスに変更することで磁石膜内の Nd 含有量を低減しつつ, 基板の破壊現象の抑制が可能となった。更に, ガラス下地層の有無による磁気特性の比較をしたところ, 磁石膜厚を約 60 μm で固定した場合, 熱酸化膜付き Si 基板上に成膜した磁石膜よりも, ガラス下地層を施した磁石膜は Nd 含有量を 4 at. % 程度低減することができ, それに伴い $(BH)_{\text{max}}$ が 20 kJ/m^3 増加することが確認された。(図 4)

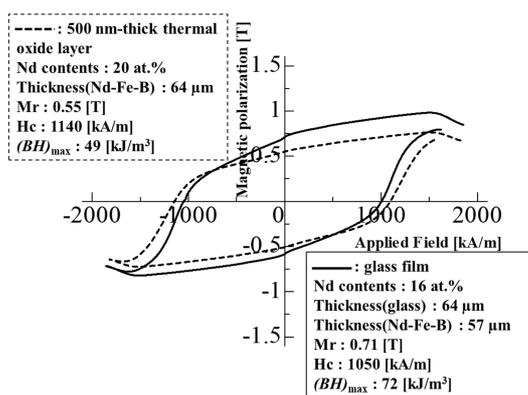


図 4 ガラス下地層による磁気特性向上

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

M. Nakano, A. Kurosaki, H. Kondo, D. Shimizu, Y. Yamashita, T. Yanai, and H.

Fukunaga, Magnetic properties of thick-film magnets deposited on Si substrates with glass buffer layers, AIP advances, vol. 8, pp. 056231-1 ~ 5, (2018). 査読有

M. Nakano, H. Kondo, Y. Yamashita, T. Yanai, M. Itakura, and H. Fukunaga, Preparation of Nd-Fe-B/ α -Fe nano-composite thick-film magnets on various substrates using PLD with high laser energy density above 10 J/cm^2 , AIP advances, vol. 8, pp. 056223-1 ~ 5, (2018). 査読有

M. Nakano, Y. Chikuba, D. Shimizu, Y. Yamashita, T. Yanai, and H. Fukunaga, Enhancement in $(BH)_{\text{max}}$ of PLD-made isotropic Nd-Fe-B thick film magnets deposited on Si substrates, AIP advances, vol. 7, pp. 056239-1 ~ 6, (2017). 査読有

M. Itakura, S. Murayama, M. Mitsuhashi, M. Nishida, H. Koga, M. Nakano, H. Fukunaga, Microstructures of Ta inserted SmCo_5/α -Fe Nanocomposite Thick-film Magnets, Materials Transactions, vol. 58, pp. 1351-1355(2017). 査読有

C. Neetzel, T. Ohgai, T. Yanai, M. Nakano, and H. Fukunaga, Uniaxial Magnetization Performance of Textured Fe Nanowire Arrays Electrodeposited by a Pulsed Potential Deposition Technique, Nanoscale Research Letters, vol. 12:598, pp. 12:598-1 ~ 8(2017). 査読有

A. Yamashita, K. Hirotsuki, A. Kurosaki, T. Yanai, H. Fukunaga, and M. Nakano, PLD-fabricated Isotropic Pr-Fe-B Film Magnets Deposited on Glass Substrates, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 56, 2100104-1 ~ 3(2017). 査読有

Y. Furukawa, H. Koga, T. Yanai, M. Nakano and H. Fukunaga, IEEE Magnetis Letters, vol. 8, pp. 5502104-1 ~ 4(2017). 査読有

M. Nakano, Y. Chikuba, M. Ohryoshi, Y. Yamashita, T. Yanai, and H. Fukunaga, Nd-Fe-B film magnets with the thickness above 100 μm deposited on Si substrates, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 57, pp. 2102604-1 ~ 4, (2017). 査読有

M. Nakano, K. Fujiyama, T. Yanai, M. Itakura, and H. Fukunaga, Nd-Fe-B thick-film magnets prepared by high laser energy density, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 57, pp. 21051044-1 ~ 4, (2017). 査読有

中野正基, 山下昂洋, 柳井武志, 福永博俊, 電気学会論文誌 A, ドロプレート削減による Fe-Pt 系厚膜磁石の磁気特性改善, vol. 136, pp. 499 ~ 502(2016). 査読有

A. Yamashita, M. Nakano, S. Oshima, T. Yanai, and H. Fukunaga, Pr-Fe-B+ α -Fe nanocomposite film magnets prepared by pulsed laser deposition method, JJAP, vol.

55, 07ME01-1 ~ 3(2016). 査読有
R. Fujiwara, S. Tanaka, W. Hijikata, T. Shinshi, K. Hirotaki, M. Nakano, and H. Fukunaga, Micromachining and micro-magnetization of magnets fabricated using pulsed laser deposition for MEMS applications, Sensors and Actuators : A, vol. A251, pp. 219 ~ 224(2016). 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

中野正基・Rare-earth film magnets applied for micro-machining・ISAMMA2017・2017年12月11日・(ベトナム)

中野正基・Magnetic properties of thick-film magnets deposited on Si substrates with glass buffer layers・MMM・2017年11月9日・ピッツバーグ(アメリカ)

中野正基・Rare-earth film magnets applied for micro-machining・Nano S&T・2017年10月25日・福岡(日本)

中野正基・Properties of PLD-fabricated rare-earth film magnets applied for devices on Si and glass substrates・CCMR2017・2017年6月29日・済州(韓国)

中野正基・Fabrication of film magnets and their applications・International Workshop on Nanostructured Magnetic Materials・2017年5月30日・仙台(日本)

中野正基・PLD-fabricated Nd-Fe-B thick film magnets deposited on Si substrates・CC3DMR2018・2016年6月21日・ソウル(韓国)

中野正基・Thick film permanent magnets for MEMS・ICSS・2016年5月28日・プラハ(チェコ)

中野正基・Nano-structured Thick Film Permanent Magnets・Smart Materials 2016年3月5日・シンガポール(シンガポール)

中野正基・高エネルギーレーザー照射による磁性膜の開発・電気学会 A 部門大会・2015年9月17日・金沢(日本)ソウル(韓国)

中野正基・Preparation of Nd-Fe-B thick-film magnets by controlling the amount of droplets・EMN Droplets・2015年5月8日・プーケット(タイ)

〔図書〕(計 2 件)

M. Nakano, T. Yanai, and H. Fukunaga, Intec, High Energy and Short Pulse Lasers, 14 ページ(2016).

中野正基, 山下昂洋, 柳井武志, 板倉賢, 藤原良元, 進士忠彦, 福永博俊, 日本磁気学会, まぐね, 5 ページ(2016).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eee.nagasaki-u.ac.jp/labs/magnet/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中野正基 (NAKANO, Masaki)
長崎大学・工学研究科・教授
研究者番号: 20274623

(2)研究分担者

福永博俊 (FUKUNAGA, Hirotooshi)
長崎大学・工学研究科・教授
研究者番号: 10136533

板倉賢 (ITAKURA, Masaru)
九州大学・総合理工学研究科・准教授
研究者番号: 20203078

柳井武志 (YANAI, Takeshi)
長崎大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 30404239

(3)連携研究者

進士忠彦 (SHINSHI, Tadahiko)
東京工業大学・科学技術創成研究院・教授
研究者番号: 60272720