

# レーザー照射に微小永久磁石部材の開発と応用

大阪大学大学院 工学研究科

教授 町田憲一

(平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011217)

キーワード：レーザー加熱，ナノ積層膜磁石，ハード／ソフト複合磁石，交換スプリング相互作用

## 1. 緒言

近年、永久磁石は身の回りの多くの電気・電子デバイスに使用されるなど、日々の生活には不可欠な材料となった。特に、Nd-Fe-B 系希土類磁石の発明[1]を契機として、これら磁石は VCM、MRI、各種モータなど様々な分野に幅広く応用されてきている。また最近では、省エネルギー化への取り組みが益々重要視され、これに伴い高性能永久磁石の開発への期待は急激に高まっている。

ここで、高性能磁石には高飽和磁化のソフト相と高保磁力ハード相の交換結合を用いたナノコンポジット磁石は有望であり、理論的にはこの考え方で  $1000 \text{ kJ/m}^3$  を超える (BH) max が期待される。しかし、実際には微細な結晶粒の制御や構造面での配向度の向上などが大きな課題である。

最近、Gabay と Lee らは混合した急冷 Nd-Fe-B リボンと粗い Fe もしくは Fe-Co 系粉末 (マイクロオーダー) をホットプレスし、さらに熱間塑性加工を施すことにより異方性コンポジット磁石が合成できることを報告している[2,3]。合成したコンポジット磁石は粒径が交換相互作用理論限界を明らかに超えるソフト相を含有するにもかかわらず、均一な減磁特性を示し、Fe もしくは Fe-Co 粉末を添加することにより残留磁化と最大エネルギー積を増加させることが可能であった。

一方、工業用および医療用等向けの超小型機器向けには高性能な電磁式アクチュエータが必要とされており、特に永久磁石はキーマテリアルのひとつとして重要視され、小型で高性能な永久磁石の開発が切望されている。

当研究室ではこれまでに、立体型高速スパッタリング装置を用いた成膜とこれに続く熱処理条件をコントロールすることで配向性に優れた Nd-Fe-B 系厚膜磁石の作製[4]や高保磁力の  $[\text{NdFeB}_x/\text{Tb}_y]_n$  系積層膜磁石の作製などを報告した[5]。本研究では、これらの知見をもとに磁石の特性を向上させるため、(Nd,Tb)-Fe-B 系薄膜の層間に数十 nm の Fe 金属を挟み込んだ  $[(\text{Nd},\text{Tb})\text{FeB}_x/\text{Fe}_y]_n$  系積層膜磁石を作製し、磁気特性を評価すると共にソフト相とハード相の相互作用などについて検討を加えている。

本研究では、上記の研究結果をもとに、作製した薄膜磁石を磁場中で、レーザー光の照射により局所的に加熱し、通常の着磁治具では不可能な微量領域の選択着磁を試みた。また、この結果をもとに、多極着磁された小型磁石とマイクロモータへの応用の可能性について検討を加えた。

## 2. 実験方法

### 2.1 薄膜磁石の作製

(Nd,Tb)-Fe-B 系磁石と Fe とのターゲットを装着した立体スパッタリング装置 (図 1 参照) を用い、装置内を  $10^{-5} \text{ Pa}$  まで排気した後、Ar ガスを導入して装置内圧力を  $1\sim 3 \text{ Pa}$  に維持し、ターゲットの中間位置にアルミナシャフトを位置決めし、6 rpm でシャフトを回転させながら、RF 出力 (80~160 W) と DC 出力 (100~200 W) を加えて Mo(001) 基板上に  $[(\text{Nd},\text{Tb})\text{FeB}(\text{xnm})/\text{Fe}(\text{ynm})]_6$  構成の積層膜を形成した。次に、Ar ガス雰囲気中、 $600\sim 900^\circ\text{C}$  で 30 分間の熱処理を行った。ハード相 (Nd,Tb)FeB の組成は ICP 法で分析した。また、各磁石の結晶構造と基板に対する配向性を X 線回折 (XRD) によって評価し、膜の組織は FE-SEM を用いて観察を行った。磁気特性は、VSM と PPMS を用いて評価した。

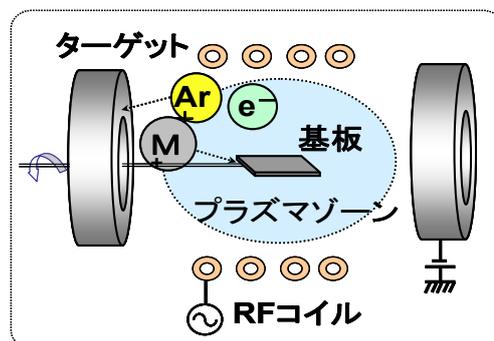


Fig. 1 A schematic illustration of sample and target arrangement for DC sputtering.

### 2.2 レーザー照射と磁気特性の評価

上記で作製した薄膜磁石を、2T の磁界中で、ファイバーレーザー/古河電工(株)製試作品 (中心波長: 1064 nm、出力; 25 W) を用いて、直径 0.1 から 0.5 mm に集光し、部分的に加熱することで磁化 (着磁) を行った。また、磁気特性は上記に従って評価した。図 2 は用いた X-Y ステージである。



Fig. 2 A view of X-Y stage for laser irradiation.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 (Nd,Tb)FeB 単層膜

(Nd,Tb)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶の c 軸を膜面に対して垂直に配向させるために、成膜条件が配向に及ぼす影響を調べた結果、RF-120 W, DC-160 W, Ar 圧力が 1 Pa の時に良好な配向度が得られることが分かった (図 3 (a), (b) を参照)。この条件で作製した単層膜の組成は Nd<sub>15.6</sub>Tb<sub>1.44</sub>Fe<sub>71.7</sub>B<sub>11.36</sub> であり、Re<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 化合物の化学量論比より希土類 Re と B が過剰となっている。図 4 は成膜した薄膜と Ar ガス中、600~900°C で 30 分間の熱処理した磁石の磁気特性を示す。成膜した薄膜はアモルファス状態であり、600°C 以上で 30 分熱処理することにより結晶化した。熱処理温度の上昇により保磁力が増大し、800°C で最適値を示した。800°C 以上の温度では保磁力が低下する傾向を示すが、これは磁石相粒子の成長などが原因だと考えられる。また、上記の結果から、Tb フリーの Nd-Fe-B 系磁石より最適処理温度が高くなることも明らかになった。

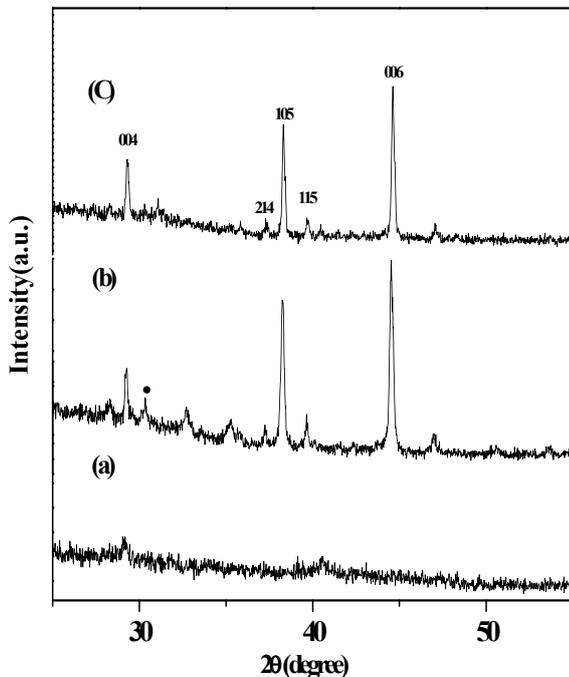


Fig. 3 XRD patterns of various films: (a) as-deposited, (b) (Nd,Tb)FeB single film after annealed at 800°C for 30 min, (c) [(Nd,Tb)FeB]/Fe film after annealed at 800°C for 30 min.

#### 3.2 [(Nd,Tb)FeB<sub>x</sub>/Fe<sub>y</sub>]<sub>n</sub> 系積層膜磁石

図 5 は (Nd,Tb)FeB 膜厚を 330 nm に固定し、Fe 膜厚を 12~66 nm まで変化させた [(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(y nm)]<sub>6</sub> 積層膜に対して 800°C で 30 分熱処理した磁石の磁気特性を示す。ここでは反磁界係数を 0.7 として反磁場補正を行った。

図から、Fe の添加量が増加することで Br は増大し、逆に H<sub>cj</sub> が低下することが分かり、最大エネルギー積は Fe 膜の厚さが 44 nm のときに最適値を示し、(BH)<sub>max</sub> は (Nd,Tb)FeB 単層膜の 199 kJ/m<sup>3</sup> から 227 kJ/m<sup>3</sup> に増大した。また、X 線

回折パターンからは Fe 相の存在が確認できず、Fe 中間層を挟むことによる (Nd,Tb)FeB 膜配向度の低下も生じなかった (図 3(c) 参照)。

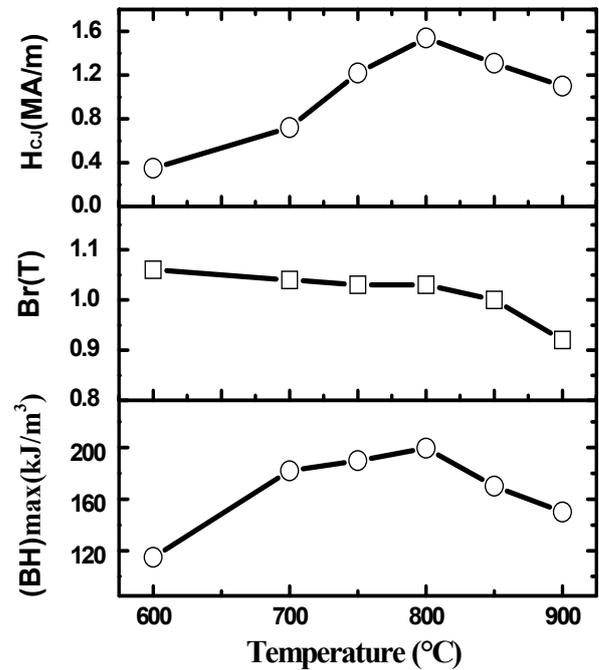


Fig. 4 Influence of annealing temperature on the magnetic properties of (Nd,Tb)FeB single film.

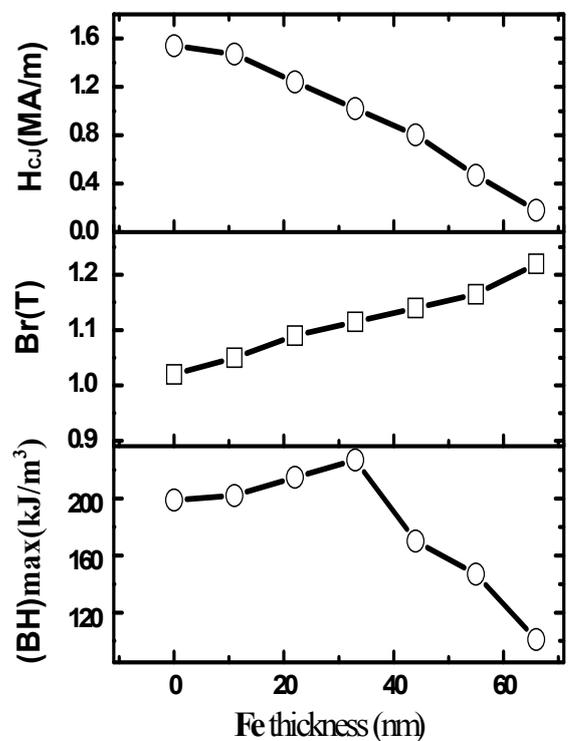


Fig. 5 Influence of the thickness of iron phases (y) on the magnetic properties of [(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(y nm)]<sub>6</sub> after annealing at 800°C for 30 min.

図 6 は[(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(ym)]<sub>6</sub> 積層膜磁石の減磁曲線を示したものである。いずれも良好な減磁特性を示し、Fe を 66 nm まで添加したにもかかわらず、ソフト相の磁化反転に起因する減磁曲線の屈曲点等は見られなかった。

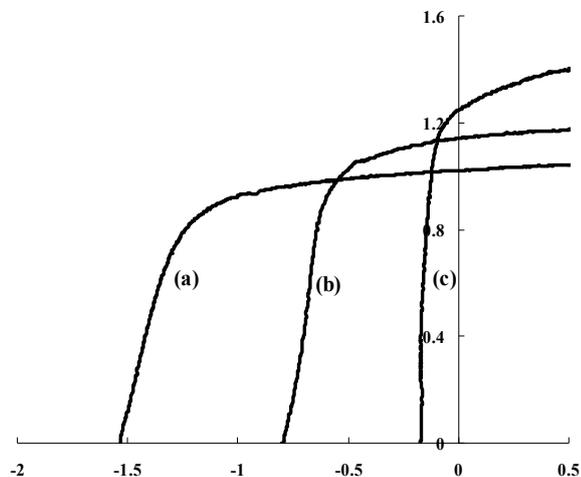


Fig. 6 Demagnetization curves for various magnets after annealed at 800 °C : (a) (Nd,Tb)FeB, (b) [(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(44nm)]<sub>6</sub>, (c) [(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(66nm)]<sub>6</sub>.

### 3.3 [(Nd,Tb)FeB<sub>x</sub>/Fe<sub>y</sub>]<sub>n</sub> 磁石における磁気相互作用

磁性相間に働く相互作用には交換相互作用と静磁気相互作用の 2 種類があり、それは  $\delta M$  の測定により評価することができる[6]。

$$\delta M = M_d(H)/M_s - [1 - 2 M_r(H)/M_s]$$

ここで、 $M_s(H)$ は飽和磁化状態からの残留磁化、 $M_r(H)$ は消磁状態から磁界 H を印加し、それを取り除いたときの残留磁化であり、 $M_d(H)$ は飽和磁化状態から逆磁界 -H を印加し、それを取り除いたときの残留磁化である。 $\delta M$  は相間相互作用がなければ 0 であり、交換相互作用が主に働いていれば正、静磁気相互作用が主に働いていれば負の値となる。

次に、(Nd,Tb)FeB 単層膜と[(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(44nm)]<sub>6</sub> 積層磁石のリコイル磁化曲線を図 7 に示す。また、図 8 はリコイル磁化曲線を用いて計算した  $\delta M$  である。

ここで、(Nd,Tb)FeB 単層膜の場合は  $\delta M$  が各磁界において正值を示すことから、ハード相のみからなる交換相互作用が働くことがわかる。これに対して、Fe を 44 nm の膜厚とした場合は  $\delta M$  が各磁界において負値を示すことから主に静磁気相互作用が働いていることがわかる。しかしながら、ハード相とソフト相の間に静磁気相互作用のみ働いている場合は残留磁化の増加は不可能であること[7]や積層膜のリコイル率が単層膜より高いことから、(Nd,Tb)FeB 相と Fe 相の界面では交換相互作用が同時に働いていると推測される。

以上の結果をもとに、作製した[(Nd, Tb)FeB/ Fe] 単層膜および[(Nd, Tb)FeB/ Fe]積層膜に対してレーザー光を照射し、加熱による結晶化等により組織変化を起こさせること

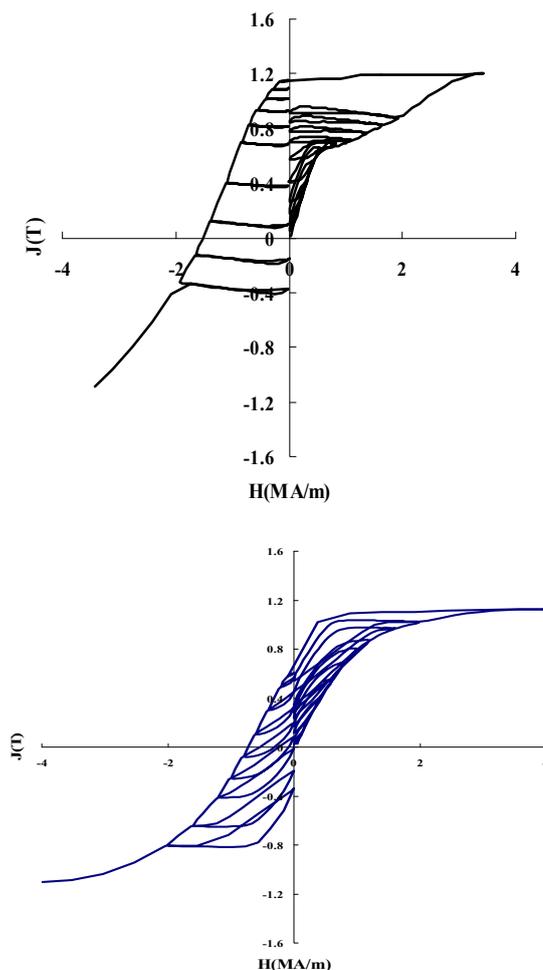


Fig. 7 Recoil demagnetization curves at room temperature for (Nd,Tb)FeB (above) and [(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(44nm)]<sub>6</sub> (below) magnets.

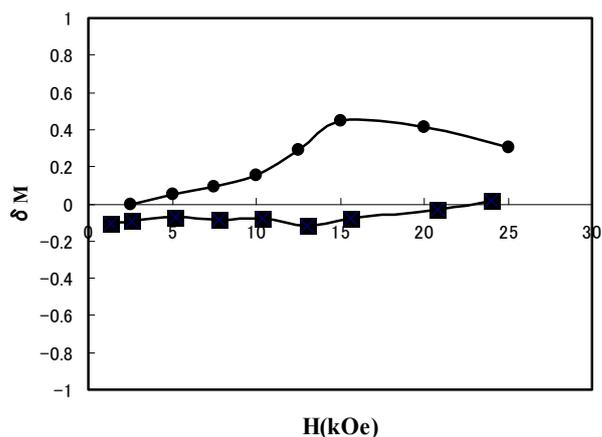


Fig. 8  $\delta M$  as a function of the applied field  $\mu_0 H$  at room temperature for (Nd,Tb)FeB (●) and [(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(44nm)]<sub>6</sub> (■) magnets.

で保磁力を高めることができるかどうか検討を加えた。また、レーザー照射により温度を上昇させ、これにより高温部を選択的に着磁できるかどうかを検討した。

### 3.4 薄膜磁石のレーザー照射挙動

図9は、スパッタリングにより作製した薄膜磁石を、磁場中で加熱処理する実験を模式的に示したものである。なお、試料部（基板にはMo板を使用）の温度は熱電対によりモニターした。レーザー出力が弱いため、ビーム径は既述のとおり0.1から0.5 mmまでレンズで集光して照射した。照射は連続的に線状となるようにX-Yステージを操作して行い、顕微鏡等でも目視により照射部の割合を見積もった。

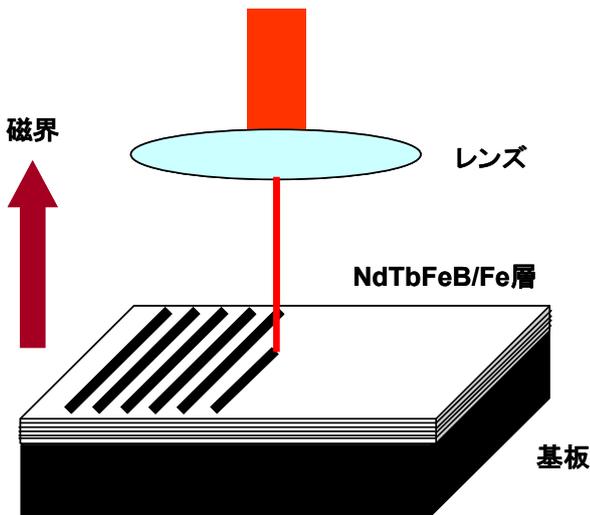


Fig. 9 A schematic illustration of the sample and optic part arrangement for laser irradiation.

レーザー照射照射前後（温度は700から800℃）の薄膜試料のFE-SEM画像を図10に示す。図から、レーザー未

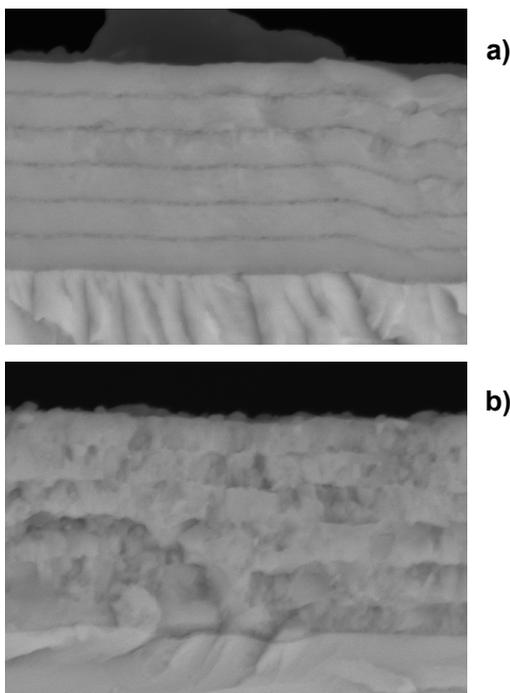


Fig. 10 FE-SEM images of [(Nd,Tb)FeB]/Fe multi-layer films, (a) before and (b) after laser irradiation.

未照射の部分と比べて、照射部では結晶化が進行しており、通常の場合と同様に大きな保磁力の発現が期待される。しかしながら、磁界の印加による組織の形態や粒子の配向性の向上には大きな違いは見られなかった。これに対しては、磁石試料の酸化を防ぐために、レーザー照射処理をグローブボックス中で行う必要があり、磁界の強度が永久磁石（電磁石等は大型でグローブボックス内で導入できない）によって制限されるためと考えられる。

無磁界でレーザー照射した前後の薄膜磁石試料ヒステリシス曲線を図11および12に示す。まず、スパッタリング装置で作製したままの試料の保磁力は高々~0.3 MA/m程度であったが、膜方向に垂直または平行に測定したところ、磁化の値に顕著な違いがみられることから、レーザー照射をしない、すなわち微粒子が凝集した試料でも、十分に移行した状態となっていることが示唆された。

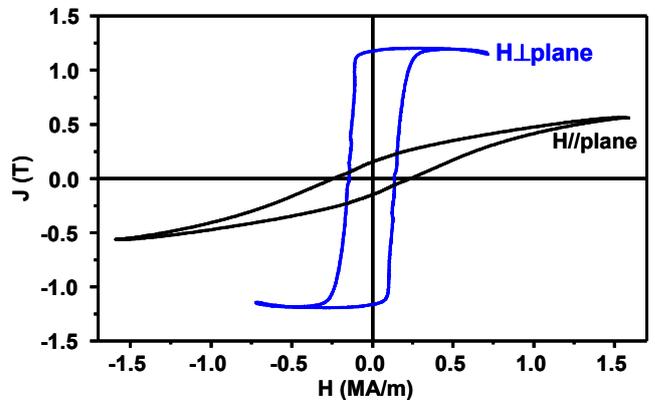


Fig. 11 J-H loop curves of [(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(44nm)]<sub>6</sub> film before laser irradiation.

他方、レーザー照射した試料では磁化の値は低下するものの、保磁力が大幅に上昇することがわかった（図12参照）。これは薄膜試料内部で結晶化が進み、さらにはNdと高保磁力成分であるTbとが原子レベルで混和し、(Nd, Tb)FeB薄膜部自身の保磁力が壮大了ためと推察される。また、図7、8でも考察したとおり、高磁化成分であるFe層との磁氣的

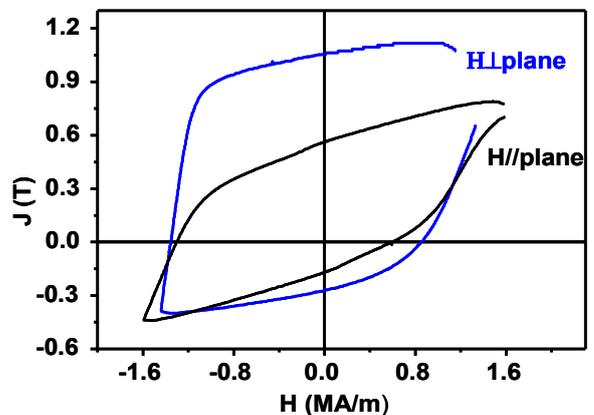


Fig. 12 J-H loop curves of [(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(44nm)]<sub>6</sub> film after laser irradiation.

相互作用も十分に働き、単一磁石成分から構成されるヒステリシス曲線として観察されたものと考えられる。

次に、レーザー照射時間を変えて温度をある程度規定して測定した薄膜磁石の保磁力の温度依存性を図 13 に示す。図から、温度の上昇と共に保磁力が増大し、650°C付近で最大を示すことがわかった。これは、上述のとおり、ハード磁性相を担う (Nd, Tb)FeB 薄膜部の保磁力が効果的に増大したためと考えられる。

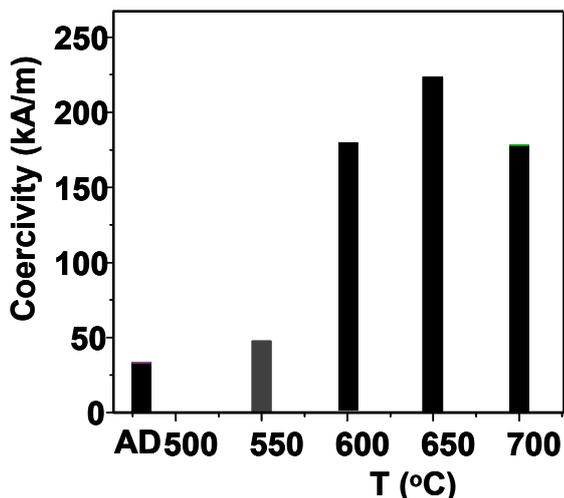


Fig. 13 Temperature dependence of the coercivity for [(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(44nm)]<sub>6</sub> films at various temperatures controlled by the irradiation time of laser.

### 3.5 薄膜磁石の多極着磁の試み

本研究の最終目標は、レーザー照射による微小部の選択着磁であり、これにより安定に動作するマクロモータや極微小の磁気センサが実現できると期待される。

ここでレーザー照射による加熱で磁化させる方法は、光磁気記録で行われており、(Nd, Tb)FeB/Fe 系積層薄膜磁石の場合、ハード磁性成分である (Nd, Tb)FeB 薄膜部の保磁力の値により、加熱する温度と印加する磁場の高さ、大きさが変わると想定される。

これを踏まえて、高保磁力成分である Tb の添加量、加熱処理温度を変えて作製した薄膜磁石を用いて、レーザーの出力と照射時間を変えて磁場中で着磁の実験を進めた（加熱温度は～350°C）。しかしながら、今回用いたレーザーでは出力が小さく、必然的に照射時間を長くする必要があり、照射部周辺部も同時に加熱される結果となり、選択的な着磁は困難であった。今後は、より高出力のレーザーの購入または企業等からの提供により、本研究で掲げた目標を達成する所存である。

## 4. 結論

本研究では、以下のことが明らかになった。

①スパッタリング装置を用いて配向性が優れた(Nd,Tb)FeB 単層膜磁石を作製することができ、成膜後 800°C で 30 分

間結晶化処理することにより、厚みが 2 μm の磁石では  $H_{c1}=1.54$  MA/m、 $Br=1.02$  T、 $(BH)_{max}=199$  kJ/m<sup>3</sup> の磁石を作製することができた。

②磁気特性を向上させるために、(Nd,Tb)FeB の間に Fe 金属を添加し、[(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(ynm)]<sub>6</sub> 積層磁石を作製した。Fe 相の増加により Br が増加し、 $H_{c1}$  は低下する傾向を示し、 $(BH)_{max}$  は Fe を 44 nm 添加したとき最大値 227 kJ/m<sup>3</sup> にも達した。

③添加した Fe の厚みは交換相互作用のソフト相の理論限界を明らかに超えるにもかかわらず、積層磁石では良好な減磁特性を示した。

④[(Nd,Tb)FeB(330nm)/Fe(ynm)]<sub>6</sub> 積層磁石ではハード相とソフト相の間に主に静磁気相互作用が働いており、(Nd,Tb)FeB-Fe の界面では交換作用が存在すると結論される。

⑤上記の磁石に対して古河電工製のファイバーレーザーを用い、磁場中で薄膜磁石試料の加熱結晶化を行ったところ、通常加熱の場合と同様に、ハード磁石相成分である (Nd,Tb)FeB の結晶化が進行するに従って、保磁力が効果的に増加することが明らかになった。

⑥保磁力の値は、通常加熱の場合と同様に 650°C 付近での加熱処理により最大となることがわかった。しかしながら、今回用いたレーザーでは、この温度に達するのに長時間を有することから、レーザーによる加熱の長所があまり発揮できていないと考えられる。

⑦上記の知見をもとに、加熱（結晶化）処理した薄膜磁石試料に対して選択着磁を試みたが、レーザー出力の向上が必要であることが明らかになった。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成 23 年度一般研究開発助成により行ったものであり、レーザー技術を磁石の研究に導入できた点で心より感謝申し上げます。

## 参考文献

1. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura: *J Appl. Phys.* **55** (1984) 2083.
2. A. M. Gabay, M. Marinescu, and G. C. Hadjipanayis: *J Appl. Phys.* **99** (2006) 08B506.
3. D. Lee, S. Bauser, A. Higgins, C. Chen, S. Liu, M. Q. Huang, Y. G. Peng, and D. E. Laughlin: *J Appl. Phys.* **99** (2006) 08B516.
4. W. F. Liu, S. Suzuki, K. Machida: *J. Magn. Magn. Mater.*, **308** (2006)126.
5. W. F. Liu, S. Suzuki, K. Machida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 4113.
6. W.C. Chang, S.H. Hu, B.M. Ma, C.O. Bounds and S.Y. Yao: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2147.
7. A. M. Gabay, G. C. Hadjipanayis: *J Appl. Phys.* **101** (2007) 09K507.