



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년05월02일
(11) 등록번호 10-0826661
(24) 등록일자 2008년04월24일

- (51) Int. Cl.
H01F 10/14 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2006-7018466
(22) 출원일자 2006년09월08일
심사청구일자 2006년09월08일
번역문제출일자 2006년09월08일
(65) 공개번호 10-2007-0030761
(43) 공개일자 2007년03월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/005183
국제출원일자 2005년03월23일
(87) 국제공개번호 WO 2005/091315
국제공개일자 2005년09월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00085806 2004년03월23일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP07272929 A*
JP14164238 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신히꼬 기꼬
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
나미키 세이미쓰 하우세키 가부시킴가이사
일본국 도쿄도 아다치구 신탄 3쵸메 8반 22고
히타치 긴조쿠 가부시킴가이사
일본국 도쿄도 미나토구 시바우라 1쵸메 2반 1고
- (72) 발명자
스즈키, 슌지
일본, 시즈오카, 이와타군, 후쿠데쵸, 이시킴, 94
마치다, 케니치
일본, 오사카, 미노시, 아오마타니 니시 1쵸메,
그린 힐히가시미노 5토, 룸 401
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
홍성표

전체 청구항 수 : 총 3 항

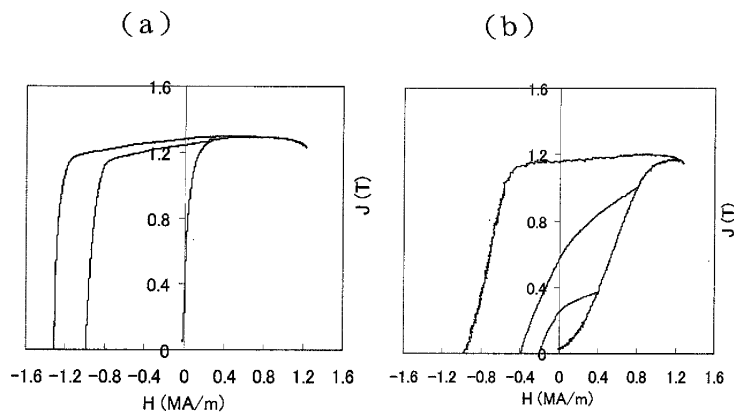
심사관 : 이성준

(54) R-Fe-B계 박막자석 및 그 제조방법

(57) 요약

물리적으로 성막된 28~45 질량%의 R원소(단, R은 희토류 란탄족 원소의 1종 또는 2종 이상)를 포함하는 R-Fe-B계 합금에 있어서, 결정입경이 0.5~30 μ m인 R₂Fe₁₄B 결정과 그 결정의 경계에 R원소가 부화(富化, enrichment)한 입계상과의 복합조직을 가지는 R-Fe-B계 박막자석. 박막자석의 착자성이 향상되었다. 물리적 성막 중 또는/및 그 후의 열처리에 있어서, 700~1200 $^{\circ}$ C로 가열하는 것에 따라서 결정립 성장과 R원소가 부화한 입계상의 형성을 이루는 것에 의해 이 R-Fe-B계 박막자석을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

사카구치, 이지

일본, 교토, 카메오카시, 아마루베쵸, 메가와라
37, 11

나카무라, 카즈야

일본, 사이타마, 와라비시, 츄오 6쵸메, 4-28

특허청구의 범위

청구항 1

막 두께가 0.2~400 μm 이고, 물리적으로 기재 위에 성막된 28~45 질량%의 R원소(단, R은 희토류 란타늄 원소의 1종 또는 2종 이상)를 포함하는 R-Fe-B계 합금에 있어서, 막의 열처리에 의해 입성장(粒成長)한 결정입경이 3~30 μm 인 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정과 그 결정의 경계에 상기 열처리에 의해 생성된 R원소가 부화(富化, enrichment)한 입계상과 복합조직을 가지고, 핵 발생형의 보자력 기구를 갖는 것을 특징으로 하는 R-Fe-B계 박막자석.

청구항 2

청구항 1에 있어서, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정의 자화가 용이한 축인 C축이 무배향이거나 또는 막 면에 대하여 수직방향으로 배향하고 있는 것을 특징으로 하는 R-Fe-B계 박막 자석.

청구항 3

삭제

청구항 4

R-Fe-B계 합금의 물리적 성막 중 또는/및 그 후의 열처리에 있어서 700~1200 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하는 것에 의해 결정립 성장과 R원소가 부화(富化, enrichment)한 입계상의 형성을 이루는 것을 특징으로 하는 청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 R-Fe-B계 박막자석의 제조방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 마이크로 머신(Micro Machine)이나 센서(Sensor) 및 소형 의료·정보기기에 적합한 고성능의 박막자석 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 희토류원소 R로서 Nd를 주(主)로 하는, Nd-Fe-B계의 희토류 소결자석은 높은 자기특성을 가져 VCM(보이스 코일 모터)이나 MRI(자기단층촬영장치)외, 여러 분야에서 사용되고 있다. 이들 자석은 한 변이 수~수십mm의 크기이지만, 휴대전화용 진동모터에서는 외경 3mm이하의 원통 형상을 한 자석이 사용되고, 더욱 미소한 자석이 마이크로 머신이나 센서분야에서 요구되고 있다. 예를 들면 두께가 1mm이하인 평판형 자석은 미리 큼직한 소결체 블록(block)을 절단이나 연마 등의 공정을 거쳐 제작하지만, 자석강도나 생산성의 문제에 의해 0.5mm이하의 자석을 얻는 것이 곤란하다.

<3> 한편, 최근 스퍼터링이나 레이저 데포지션(laser deposition) 등의 물리적 성막법에 의해 미소한 치수의 박막자석을 제작할 수 있게 되어 자기특성으로는 200kJ/m² 이상의 최대 에너지적(積)이 보고되고 있다(예를 들면, 비특허문헌 1, 특허문헌 1). 이들 제작법에 의하면 자석 합금성분을 진공 또는 감압 공간 내에서 기판이나 축 상에 퇴적시켜 열처리를 실시하고, 각종 조건을 적절히 제어하는 것에 의해 200kJ/m² 정도의 고성능 막을, 소결법과 비교해서 비교적 간단한 프로세스로 얻을 수 있다.

<4> 일반적인 예로, 평판이나 축 등의 기재(基材) 위에 성막한 박막자석의 두께는 수~수십 μm 정도이고, 평판의 네 변이나 축의 직경에 대하여 수십분의 1에서 백분의 1이 되는 경우가 많다. 이 박막을 평판면이나 축 둘레면에 대하여 수직방향으로 착자(着磁)할 때에는 반(反)자계가 매우 커져 충분한 착자가 이루어지지 못함에 따라 박막자석의 본래의 자기특성을 이끌어내는 것이 곤란해진다. 반자계의 크기는 자석의 착자방향과 그 직각방향과의 치수 비(比)에 의존하고, 착자방향(=막 두께방향)의 치수가 작을수록 커지게 되는 것은 이미 일반적으로 알려져 있다.

<5> 한편, 상기 치수 비의 문제와는 다른 관점에서, 착자하기 쉬운 자석재료를 제작할 수 있다면 박막자석의 특성을 용이하게 이끌어 내는 것이 가능하게 되어 여러 가지 응용 디바이스의 제작에 있어 유익하게 된다. 종래의 Nd-Fe-B계 박막자석은 일반적으로 자석 구성성분을 원자 또는 이온화된 상태에서 기재상에 퇴적시키고 그 후의 열처리에 의해 단자구(single magnetic domain) 입자경(粒子徑)에 상당하는 0.3 μm 미만의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립을 생성

시키는 방법을 채용하고 있다(특허문헌 2,3).

- <6> 이때, 일반적으로는 결정립을 작게 억제하여 원하는 자기특성을 얻는 것이 상투수단이지만(예를 들면, 특허문헌 4), 결정립경(粒徑)과 착자성을 논의한 문헌은 거의 없다. 또한, 결정립을 0.3 μ m 이상으로 성장시키면 각 결정립 내(內)가 단자구 구조로 되어 보자력이 저하되어 버린다.
- <7> 착자성 양부(良否)의 참고로서, 도 1(a)에 일반 소결자석의 초자화 곡선과 감자곡선을, 도 1(b)에 종래예의 박막자석의 초자화 곡선과 감자곡선을 나타낸다. 도 1(a)에서 분명하게 알 수 있듯이 소결자석은 자계를 가한 경우에 자화는 급격하게 상승하여 0.4MA/m 정도의 낮은 자계에서도 충분히 높은 자기특성을 나타내고 있다.
- <8> 한편, 도 1(b)의 종래예의 박막자석의 경우에는 자화는 원점에서 서서히 증가하여 1.2MA/m의 자계에서도 포화경향이 나타나지 않는다. 착자성에 관한 이 차이는 소결자석이 핵 발생형의 보자력 기구를 가지고 있는 것에 대하여, 종래예의 박막자석이 단자구 입자형의 보자력 발생기구에 의존하고 있기 때문으로 추측된다.
- <9> 비특허문헌 1 : 일본응용자기학회지, 27권, 10호, 1007쪽, 2003년
- <10> 특허문헌 1 : 특개평 8-83713호 공보
- <11> 특허문헌 2 : 특개평 11-288812호 공보
- <12> 특허문헌 3 : 특개 2001-217124호 공보
- <13> 특허문헌 4 : 특개 2001-274016호 공보

발명의 상세한 설명

- <14> (발명의 개시)
- <15> (발명이 해결하려고 하는 과제)
- <16> 본 발명은 박막자석의 착자성을 향상시키는 것을 과제로 한다.
- <17> (발명을 해결하기 위한 수단)
- <18> 본 발명자 등은, 박막자석의 착자성을 향상시키는 것을 목적으로 하여 조성과 결정조직의 연구를 열심히 거듭한 결과, 소결자석과 동일한 핵 발생형 보자력 기구를 가지는 박막자석을 제작하는 것에 성공했다.
- <19> 즉, 본 발명은 (1) 막 두께가 0.2~400 μ m이고, 물리적으로 기재 위에 성막된 28~45 질량%의 R원소(단, R은 희토류 란탄족(lanthanide) 원소의 1종 또는 2종 이상)를 포함하는 R-Fe-B계 합금에 있어서, 결정입경이 0.5~30 μ m인 R₂Fe₁₄B 결정과 그 결정의 경계에 R원소가 부화(富化, enrichment)한 입계상과의 복합조직을 가지는 것을 특징으로 하는 R-Fe-B계 박막자석이다.
- <20> 또한, 본 발명은 (2) R₂Fe₁₄B 결정의 자화가 용이한 축인 C축이 무배향(無配向)이거나 또는 막면(膜面)에 대하여 대략 수직으로 배향하고 있는 것을 특징으로 하는 상기 (1)의 R-Fe-B계 박막자석이다.
- <21> 삭제
- <22> 더욱이 본 발명은 (4) R-Fe-B계 합금의 물리적 성막 중 또는/및 그 후의 열처리에 있어서 700~1200 $^{\circ}$ C로 가열함에 따라 결정립 성장과 R원소가 부화(富化, enrichment)한 입계상의 형성을 수행하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)의 어느 한곳 기재의 R-Fe-B계 박막자석의 제조방법이다.
- <23> Nd-Fe-B계 박막자석의 결정조직이 거의 R₂Fe₁₄B 결정으로 구성됨과 동시에 그 결정입경이 0.3 μ m에 상당하는 단자구 입자경 미만인 경우에는 자계를 가해도 각 결정립의 자화방향은 자계의 크기에 대하여 서서히 회전하기 때문에 도 1(b)의 종래예의 박막자석의 초자화 곡선에 보여지는 대로 충분한 착자를 하는 것이 곤란하다.
- <24> 또한, 박막자석은 미소한 디바이스에 응용하는 예가 많기 때문에 미소한 부위에 큰 자계를 가하는 것이 실질적으로 어렵다.
- <25> 한편, 결정조직이 단자구 입경보다 큰 R₂Fe₁₄B 결정과 그 결정 경계에 R원소가 부화(富化, enrichment)한 입계상과의 복합조직으로 이루어지는 본 발명 자석의 경우에 자계를 가하면 후술하는 도 3의 본 발명시료(2)의 초자화

곡선으로부터 추측되는 바와 같이, 각 결정립 내에 존재하는 다수의 자구(磁區)가, 인접하는 자벽(磁壁)을 제거하여 작은 자계로 일체화 자계의 방향을 향해 소결자석과 유사한 충분한 착자가 이루어진다. 이 착자성의 곤란함과 용이함에 대해서는, 종래예의 박막자석이 단자구 입자형의 보자력 발생 기구를 가지는 한편, 본 발명에 의한 박막자석이 핵 발생형의 보자력 발생기구를 가지기 때문에 추측된다.

- <26> (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)
- <27> (합금계 · 결정조직)
- <28> 본 발명에서 대상으로 하는 박막자석은, 희토류원소를 R로 표기한 경우에 R-Fe-B계 합금으로 이루어지고, 일반적으로는 Nd-Fe-B계 합금이 이용된다. 실제의 합금제작에 있어서는 박막자석의 보자력(保磁力)을 향상시키기 위해 R원소로서 Nd 외에 Pr, Dy, Tb 등의 첨가나 값싼 Ce의 첨가 등이 행해진다. 또한, 성막한 합금의 결정화 온도나 결정립의 크기를 적절히 제어하기 위해 Ti, V, Mo, Cu 등의 각종 전이금속원소나 P, Si, Al을 첨가하거나, 내식성을 향상시키기 위해 Co, Pd, Pt 등의 각종 전이금속원소를 첨가하는 것이 통상적으로 행해진다.
- <29> 합금중의 Nd, Pr, Dy, Tb 등 희토류원소 R의 총량은, R₂Fe₁₄B 결정과 R원소가 부화(富化, enrichment)한 입계상과의 복합조직을 형성하기 위해 28~45 질량%로 하는 것이 필수이고 32~40 질량%로 하는 것이 보다 바람직하다. 즉, 합금중의 R원소 함유량은 R₂Fe₁₄B 조성보다도 많게 할 필요가 있다. R원소가 부화(富化, enrichment)한 입계상은 R원소를 50 질량%이상 포함하고 Fe나 다른 첨가성분을 소량 함유한다. R₂O 또는 R₂O₃형 산화물과 유사한 상으로 추측된다.
- <30> R원소로서 Nd를 대표 예로 하는 Nd₂Fe₁₄B의 화학량론 조성에 있어서의 Nd량은 26.7 질량%이고, Nd가 부화(富化, enrichment)한 입계상을 소량 공존시키기 위해서는 합금중의 R원소는 적어도 28 질량%로 할 필요가 있다. 한편, R원소량이 많아지면 합금중의 입계상의 비율이 증가하여 보자력은 향상하지만 Nd₂Fe₁₄B 결정의 비율이 저하되어 자화의 감소가 현저하게 이루어지고, 높은 자기특성을 얻을 수 없게 되므로 45 질량%이하로 하는 것이 필요하다.
- <31> 합금 내부의 Nd₂Fe₁₄B 결정과 Nd 부화(富化, enrichment) 입계상의 관계에 대해서는, 소결자석의 경우와 동일하게 전자(前者)의 결정 주위를 후자(後者)의 입계상이 거의 에워싼 조직으로 되어있다. 입계상의 비율이 적은 경우는 그 두께는 10nm정도로 얇고 또한, 일부에서 입계상이 끊어진 조직이 되기 때문에 저(低)보자력으로 고(高)자화 하는 경향이 나타나고, 비율이 많은 경우는 두께가 수백nm~1μm이 되어 고보자력으로 저(低)자화하는 경향이 있다.
- <32> 결정입경에 대해서는, 일반적으로 결정을 다방향에서 등각적으로 자른 평균 치수가 요구되지만 막 두께가 얇은 경우에는 편평(扁平)형상의 결정으로 되기 때문에 본 명세서 중에서는 막면 내에서 관찰된 결정의 평균 치수를 결정입경으로 표현하고 있다. 이 측정법은 구체적으로는 평면 기관상 또는 축 표면 위에 성막한 Nd-Fe-B계 박막을 질산 알코올로 미약하게 에칭(etching)한 시료를, SEM(주사형 전자 현미경) 또는 고배율 금속 현미경으로 관찰하여, 얻어진 화상사진에 1개의 라인을 그어 그 라인 위 200μm길이에 있는 결정입경을 측정(測長, length measuring)하여 평균값을 산출하고 이를 결정입경으로 했다.
- <33> Nd₂Fe₁₄B 결정의 입경은 핵 발생형의 보자력 기구를 가져 자계에 대해 자화가 급격하게 상승하기 때문에 0.5~30 μm로 할 필요가 있고 3~15μm가 보다 바람직하다. 이미 기술한 바와 같이 0.5μm 미만에서는 단자구 입자형의 크기에 가까워져 초자화 곡선의 상승은 완만하게 되어 착자가 어려워진다. 한편, 입경이 30μm를 넘으면 하나의 결정 내에 존재하는 자구의 수가 과다하게 되어 자화가 반전하기 쉬워져 입계상이 형성되어 있어도 필요로 하는 보자력을 얻을 수 없게 된다.
- <34> 본 발명의 R-Fe-B계 박막자석은 R₂Fe₁₄B 결정의 자화가 용이한 축인 C축이 무배향이거나 또는 막면에 대하여 대략 수직으로 배향하고 있다. 본 발명에서는 기본적으로 C축의 배향에 관계없이 착자성이 개량된다. 단, C축이 막면에 평행인 경우는 반자계의 영향이 작아 착자성 개량 효과가 작아진다.
- <35> (막 두께 · 성막법 · 기재(基材))
- <36> Nd-Fe-B계 막의 두께는 0.2~400μm의 범위일 때 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 있다. 0.2μm미만에서는 Nd₂Fe₁₄B 결정립의 체적이 작아져 Nd 부화(富化, enrichment) 입계상과의 복합조직을 형성하여도 여전히 단자구 입자적인 거동이 지배적으로 되어 결과적으로 양호한 착자성을 얻을 수가 없다. 한편, 400μm를 초과하면 막 하

부와 상부에서 결정의 크기나 배향의 흐트러짐이 커져 잔류 자화가 저하되어 버린다. 또한, 400 μ m를 초과하여 성막하는데는 대략 1일 이상의 장시간 가동이 필요한 점, 및 400 μ m 초과 두께는 소결자석을 절단 연마하는 방법에 의해 비교적 용이하게 얻을 수 있음에 따라 상한(上限) 막 두께를 400 μ m로 한다.

- <37> 성막 방법에 대해서는, 합금을 액체 중에서 석출시킨 도금, 미세한 합금 분말입자를 도포 또는 뿌리는 코팅이나 CVD, 및 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅(ion plating), 레이저 데포지션 등 각종의 물리적 성막법을 이용할 수 있다. 특히, 물리적 성막법은 불순물 혼입이 적어 양질의 결정질 막을 얻을 수 있기 때문에 Nd-Fe-B계 박막의 성막법으로서 가장 바람직하다.
- <38> 박막을 형성하기 위한 기재(基材)는, 각종 금속이나 합금, 글라스, 실리콘, 세라믹스 등을 선택하여 사용할 수 있다. 단, 원하는 결정조직을 얻기 위해 소 높은 온도에서의 처리를 할 필요가 있음은 물론이고 세라믹스나 금속 기재로서는 Fe, Mo, Ti 등의 고용점 금속을 선택하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 기재가 연자성(軟磁性)을 가지는 경우는 박막자석의 반자계가 작아지는 것으로부터 Fe, 자성 스테인레스강, Ni 등의 금속이나 합금이 바람직하다. 또한, 세라믹스 기재를 이용하면 고온처리에서의 내성은 충분하지만 Nd-Fe-B 막과의 밀착성이 부족할 경우가 있어 그 대책으로서 보통 Ti나 Cr 등의 하지막(下地膜)을 설치하는 것에 의해 밀착성을 향상시키는 것이 통상 행해지고, 이들 하지막은 기재가 금속이나 합금이어도 유효한 경우가 있다.
- <39> (열처리)
- <40> 스퍼터링 등에 의해 성막한 대로의 상태에서는 Nd-Fe-B계 막은 통상 아몰퍼스 혹은 수십nm 정도의 미세결정으로 이루어지는 경우가 많다. 그 때문에, 종래에는 400~650 $^{\circ}$ C의 저온 열처리에 의해 결정화와 결정성장을 촉진하여 1 μ m미만의 결정 조직을 얻고 있다. 본 발명에서는 첫째로, 종래보다 큰 결정립을 제작하고, 둘째로 Nd 부화(富化, enrichment) 입계상을 공존시키기 위해서 700~1200 $^{\circ}$ C의 고온 열처리를 실시하는 것이 필요하다.
- <41> 이 고온 열처리의 역할은 막 내의 Nd₂Fe₁₄B 결정의 입성장(粒成長)을 촉진시킴과 동시에, 그 결정 주위에 Nd 리치(rich)한 입계상을 생성시키는 것에 있고, 이 구조를 이루는 것에 의해 본 발명이 목적으로 하는 핵 발생형의 보자력 기구를 가지게 된다. 바람직하게는 이 고온 열처리에 이어서 500~600 $^{\circ}$ C의 저온 열처리를 실시하는 것에 의해 상기의 Nd 리치한 입계상은 그 결정을 얇고 균일하게 에워싼 조직을 형성하게 되어 결과적으로 보자력의 향상을 가져오는 효과가 있다.
- <42> 바람직하게는, 성막 중의 기재 온도를 예를 들면 300~400 $^{\circ}$ C로 하고, 성막후에 700~1200 $^{\circ}$ C로 가열한다. 700 $^{\circ}$ C 미만에서는 원하는 결정립을 성장시키는데 수십시간을 요하기 때문에 적절하지 못하고, 또한, Nd 부화(富化, enrichment) 입계상을 생성하는 것이 매우 어렵다. 700 $^{\circ}$ C 이상이 되면 결정성장이 진행됨과 동시에 Nd, Fe, B의 각종 반응을 거쳐 Nd 부화(富化, enrichment) 입계상이 형성되게 된다. 그러나, 1200 $^{\circ}$ C를 초과하면 합금의 일부가 용액상태로 되어 박막의 형태가 무너지고 산화가 현저하게 진행되기 때문에 부적절하다.
- <43> 열처리 시간에 대해서는, 균질(均質)한 결정조직을 얻기 위해 고온과 저온의 어느 한가지 열처리에 있어서도 10분 이하에서는 막 내의 결정입경의 가지런하지 못함이나 Nd 리치한 입계상 두께의 불규칙이 발생하기 쉽다. 다른 한편, 박막자석의 체적이 소결자석과 비교하여 작기 때문에 십수분에서 수십분 정도로 원하는 결정조직이나 입계상을 얻는 것이 용이하고, 1시간 이상의 처리는 산화의 진행을 가져오거나, 이 이상으로 시간을 증가시켜도 결정조직에의 영향은 비교적 작기 때문에 10분 초과 1시간 미만의 처리시간이 바람직하다.
- <44> 열처리는, 성막 후에 진공 또는 비 산화성의 분위기 중에서 실시하는 것이 좋고, 가열방법으로는 박막 시료를 전기로에 장착하는 방식, 적외선 가열이나 레이저 조사(照射)에 의해 급속한 가열냉각을 하는 방식, 및 박막에 직접 통전(通電)하는 줄(joule) 가열 방식 등을 선택채용할 수 있다.
- <45> 성막과 열처리를 분리하여 실시한 쪽이 막의 결정성이나 자기특성을 제어하기 쉽기 때문에 바람직하지만, 스퍼터링의 진행중에 기재를 높은 온도로 가열해두는 방식이나 성막 시의 출력을 높임에 따라 성막 중의 온도를 고온으로 유지하는 것에 의해 원하는 결정조직을 만드는 것도 가능하다. 또한, Nd-Fe-B계 막은 녹슬기 쉽기 때문에 성막 후 또는 열처리 후에 Ni나 Ti 등의 내식성 보호막을 형성하여 이용하는 것이 통례이다.

실시예

- <52> (실시예 1)
- <53> 이하 실시예에 따라 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <54> 목적으로 하는 Nd-Fe-B 합금의 Nd 함유량보다 적은 조성의 Nd-Fe-B 합금을 용해 주조(鑄造)하고, 내외 둘레 및

평면 연삭(研削)을 실시하여, 외경 60mm, 내경 30mm, 두께 20mm의 원환(圓環)형 합금을 2개 제작했다. 더욱이 방전가공에 의해 원환부에 직경 6mm의 관통구멍을 8개 설치하여 타겟으로 하고 별도 합금조성 조정용으로 직경 5.8mm, 길이 20mm로 순도 99.5%의 Nd 붕을 준비했다. 또한, 길이 12mm, 폭 5mm, 두께 0.3mm의 단책(短冊) 형상을 한 순도 99.9%의 강철판을 다수 제작하여 용제탈지(溶劑脫脂)와 산세(酸洗)를 하여 기관으로 했다. 이 타겟 한 쌍을 대향시켜 그 중간에 고주파 코일을 배치시킨 3차원 스퍼터 장치를 이용하여, 이 강철기판 표면에 Nd-Fe-B합금을 성막했다.

<55> 실제의 성막작업은 아래의 순서로 실시했다. 스퍼터 장치 내에 설치한 Nd-Fe-B 합금 타겟의 관통구멍에 소정 개수의 Nd 붕을 장착하고, 상기 기관을 장치 내의 모터 축에 직결한 치구(治具-jig)에 부착하여 고주파 코일의 중간에 놓이도록 세트했다. 스퍼터 장치 내를 5×10^{-5} Pa 까지 진공 배기한 후, Ar가스를 도입하여 장치 내를 1Pa로 유지했다. 다음에, RF 출력 30W와 DC 출력 3W를 가하여 10분간 역 스퍼터를 실시하여 강철기판 표면의 산화막을 제거했다. 이어서, RF 출력 150W와 DC 출력 300W를 가하여 기관을 6rpm으로 회전시키면서 90분간의 스퍼터를 실시하여, 두께 15 μ m의 Nd-Fe-B 막을 기관 양면에 형성했다. 계속해서, Nd 붕의 수를 변경하여 동일한 스퍼터를 반복 실시하여 합계 6개의 합금조성이 다른 Nd-Fe-B 막을 제작했다.

<56> 다음에, 6개의 성막된 기관을 길이방향 1/2로 절단하고, 한쪽을 글로브 박스(glove box) 내에 설치한 전기로에 장착하여 산소농도를 2ppm 이하로 유지한 Ar분위기 중에서 1번째는 850 $^{\circ}$ C에서 20분간, 2번째는 600 $^{\circ}$ C에서 30분간 2번 열처리하였다. 여기서 얻어진 시료를, Nd 조성에 따라 본 발명 시료 (1)~(4) 및 비교예 시료 (1)~(2)로 했다. 다른 한쪽을 600 $^{\circ}$ C에서 30분간 1번만 열처리하여 비교예 시료 (3)~(8)로 했다.

<57> 대표 예로서, Nd 함유량이 동일하고, 가장 높은 (BH)_{max}값이 얻어진 본 발명 시료 (2)와 비교예 시료 (4)에 대해서는 에너지 분산형 질량 분석기(EDX)를 구비한 주사형전자현미경(SEM)을 이용하여 결정 조직의 관찰을 실시했다. 관찰 화상(畫像)에서 길이를 측정하여 구한 본 발명 시료(2)의 결정 입경은 3~4 μ m이고 또, 2차 전자상 관찰에서는 각 결정립 사이에 Nd와 O가 고농도로 분포한 두께가 0.2 μ m이하인 입계상을 볼 수 있었다. 한편, 비교예 시료 (4)의 결정 입경은 0.2 μ m이하로 명료한 입계상은 확인할 수 없었다.

<58> 또한, Nd-Fe-B 결정의 자화가 용이한 축인 C축 방향을 조사하기 위해 본 발명 시료(2)와 비교예 시료 (4)에 대해서는 성막 면에 대하여 수직과 수평의 2방향의 자기측정을 실시했다. 그 결과, 전자(前者) 시료의 잔류 자화는 수평과 비교해서 수직방향으로 측정한 경우에 1.6배인 것으로부터 분명하게 알 수 있듯이 막 면에 수직방향으로 C축이 배향하고 있는 것으로 추측되고, 더욱이, 이 시료의 X선 회절 패턴을 측정한 결과, Nd₂Fe₁₄B 결정에 기인(起因)하는 (006)면의 회절선 강도가 현저한 것으로부터 상술한 C축 배향이 재확인되었다. 한편, 후자(後者) 시료의 잔류 자화도 방향에 따라 차이가 있어 수평과 비교해서 수직방향으로 측정한 경우에 1.25 배였지만, 결정립이 너무 작아 C축의 배향성은 전자 시료와 비교하여 다소 떨어졌다.

<59> 각 시료의 자기 특성은 진동시료형 자력계를 이용하여 측정하고 막 면에 수직방향으로 자계를 1.2MA/m 가한 경우와 2.4MA/m 가한 경우를 측정했다. 다음에, 상기 온도에서 열처리를 한 성막 전의 Fe 기관의 측정을 실시하여 측정치를 감산(減算)처리 후, Nd-Fe-B 막의 자기 특성을 구했다. 또한, 일부 시료는 한층 더 초자화 곡선의 측정을 실시하여 어느 경우에도 반자계 계수의 보정은 고려하지 않았다.

<60> 박막의 합금 조성분석에 있어서는, 통상 이용되는 ICP 분석법에서는 막을 산(酸) 용해할 때 Fe 기관의 용출(溶出)에 의한 오차가 발생하기 때문에 여기서는 EPMA 분석에 의해 막 중의 Nd 함유량을 산출했다. 그 결과, 비교예 시료 (1)의 Nd 질량%가 25.7, 본 발명 시료 (1)이 29.4, 본 발명 시료 (2)가 34.5, 본 발명 시료 (3)이 39.2, 본 발명 시료 (4)가 44.1, 비교예 시료 (2)가 47.8이었다. 또한, 상기와 열처리 조건이 다른 비교예 시료 (3)~(8)은, 열처리의 차이에 의한 Nd 질량%의 변화가 없기 때문에 상기 질량%의 결과에 상응한 값을 이용했다. Nd 질량과 열처리 조건을 정리하여 표 1에 나타낸다.

표 1

	Nd조성(질량%)	열처리온도(°C)
비교예 시료(1)	25.7	850
본발명 시료(1)	29.4	850
본발명 시료(2)	34.5	850
본발명 시료(3)	39.2	850
본발명 시료(4)	44.1	850

<61>

비교예 시료(2)	47.8	850
비교예 시료(3)	25.7	600
비교예 시료(4)	29.4	600
비교예 시료(5)	34.5	600
비교예 시료(6)	39.2	600
비교예 시료(7)	44.1	600
비교예 시료(8)	47.8	600

<62> 도 2에, 본 발명 시료 (1)~(4) 및 비교예 시료 (1)~(8)의, 최대 에너지 적(BH)max를 나타낸다. 여기서, 1.2MA/m의 저(低) 자계를 가하여 측정된 것을 (BH)max/1.2로 하고, 2.4MA/m의 고(高) 자계를 가한 것을 (BH)max/2.4로 표기했다.

<63> 도 2에서 분명하게 나타나듯이, (BH)max는 전 시료 모두 Nd 량에 의존하고 있어, Nd 질량이 28%이상 45%이하인 본 발명 시료 (1)~(4)에 있어서, 최대에너지적 (BH)max/1.2 및 (BH)max/2.4와 함께 약 150kJ/m³ 이상의 높은 수치가 얻어졌다. 또한, (BH)max 양자(兩者)의 차이가 작아 낮은 착자 자계에 의해 비교적 높은 특성을 얻을 수 있음을 알게 되었다. Nd 질량%가 너무 적은 비교예 시료 (1)은, 결정 조직 내에 αFe의 석출이 확인되었기 때문에 보자력이 낮아 높은 (BH)max를 얻지 못하고, 또한, Nd 질량%가 너무 많은 비교예 시료 (2)는 잔류 자화가 현저하게 저하되어 높은 (BH)max를 얻을 수 없었다.

<64> 한편, 비교예 시료 (3)~(8)은 (BH)max/1.2와 (BH)max/2.4의 차이가 커서 착자 자계를 크게 하지 않으면 높은 값을 얻을 수 없고, 비교예 시료 (5)에 있어서 고자계를 가한 경우에만 150kJ/m³의 수치를 얻을 수 있었다. 이 이유는, 도 3의 본 발명 시료 (2)와 비교예 시료 (4)의 초자화 곡선과 감자곡선에 나타난 바와 같이, 전자는 자화의 상승이 급격하게 일어나는데 반해 후자는 완만하기 때문으로, 결정조직의 차이가 그 원인으로 추측되고 있다.

<65> (실시예 2)

<66> 3차원 스퍼터 장치의 전실(前室)에, 실시예 1에서 제작한 Nd-Fe-B 합금 타겟한 쌍에 각 3개의 Nd 붐을 장착하고, 후실(後室)에 동일 치수의 Ti 타겟을 장착했다. 기관에는, 외경 10mm, 내경 0.8mm, 두께 0.2mm의 표면 연마를 한 알루미나(alumina)를 이용했다. 모터 축에 직결한 치구에 뿔은 직경 0.5mm, 길이 60mm의 파형 가공을 한 텅스텐 선에 상기 알루미나 기관을 1회의 스퍼터 작업마다 각 5매를 7mm씩 띄어 부착했다.

<67> 스퍼터 장치 내를 진공 배기한 후, Ar가스를 도입하여 장치 내를 1Pa로 유지하고 기관을 6rpm으로 회전시켰다. 맨 처음에, RF 출력 100W와 DC 출력 10W를 가해 10분간의 역 스퍼터를 실시하고, 이어서 RF 100W와 DC 150W를 가해 10분간의 스퍼터를 실시하여 기관의 양면에 Ti의 하지(下地)막을 형성했다. 계속해서 이 Ti 성막기관을 장치의 전실에 이송하여 RF 200W와 DC 400W를 가해 80분간의 스퍼터를 실시하고 상기 기관 양면에 Nd-Fe-B 막을 형성했다. 더욱이 이들 기관을 Ar 가스 분위기 중에 둔 전기로에 장착하고 600~1250℃에서 30분간 가열한 후 냉각(爐冷)하여, 열처리 온도의 차이에 의해 결정입경의 차이가 생긴 각종 시료, 즉, 본 발명 시료 (5)~(9) 및 비교예 시료 (9)~(10)으로 했다.

<68> 성막된 각 막의 두께는, 사전에 기관의 일부를 마스킹(masking)하여 동일 스퍼터 조건으로 성막하고, 표면 거칠기 계측에 의해 측정된 결과, Ti막이 0.15μm, Nd-Fe-B 막이 20μm이었다. 또한, Nd-Fe-B 막 중의 Nd량은 33.2 질량%였다. 열처리 후의 시료는 모두 EDX 분석기능을 갖춘 SEM 장치를 이용하여 관찰하고, 그 화상으로부터 Nd₂Fe₁₄B 결정입경을 구했다. 2차 전자상 관찰에 따르면 본 발명 시료 (5)~(9)에서는 각 결정립 사이에 Nd와 O가 고농도로 분포한 두께가 대략 0.1μm인 입계상이 확인되었다. 한편, 비교예 시료 (9)~(10)에서는 명료한 입계상은 찾아볼 수 없었다.

<69> 표 2에 각 시료의 열처리 온도와 결정입경 및 막 면에 수직방향으로 1.2MA/m의 저자계를 가한 경우의 잔류 자화 Br/1.2와 보자력 Hcj/1.2의 값을 나타낸다.

표 2

시료명	열처리온도(℃)	결정입경(μm)	Br/1.2(T)	Hcj/1.2(MA/m)
비교예 시료(9)	600	0.2	0.58	1.18

본발명 시료(5)	700	0.7	0.83	1.22
본발명 시료(6)	800	3.1	1.03	1.15
본발명 시료(7)	900	9.2	1.18	1.12
본발명 시료(8)	1000	18	1.19	0.93
본발명 시료(9)	1200	28	1.16	0.74
비교예 시료(10)	1250	35	0.87	0.38

<71> 표 2에서 분명하게 나타난 바와 같이, 열처리 온도가 700℃ 이상인 경우에 단자구 입자경 0.3μm를 초과하는 결정 입경이 얻어지고, 고온도가 됨에 따라 결정이 성장하고 입경이 커진다. 비교예 시료 (9)는 결정입경이 작아 보자력은 크지만, 착자성이 나쁘기 때문에 잔류 자화가 낮다. 비교예 시료 (10)은 결정입경이 과대하기때문에 보자력이 현저하게 저하되어 잔류 자화의 저하를 초래하고, 더욱이 합금성분이 일부 용액으로 되어 막의 표면이 요철(凹凸)상태로 되었다.

<72> 더욱이, 도 4에 각 시료의 결정입경과 (BH)max/1.2 및 (BH)max/2.4의 관계를 나타낸다. 도 4에 의하면 결정입경이 커짐에 따라 (BH)max/1.2의 값은 (BH)max/2.4의 값에 가까워져 즉 착자성이 좋아지는 경향을 나타내고 있다. 더욱이 (BH)max/2.4는, 결정입경이 0.7~27μm인 본 발명 시료 (5)~(9)에서 150kJ/m² 이상, (6)~(8)에서 200kJ/m² 이상, 최대 245kJ/m²로, 높은 최대 에너지적을 얻을 수 있었다.

<73> (실시예 3)

<74> Nd-Fe-B 합금 타겟 한 쌍에 각 2개의 Nd 봉과 각 1개의 Dy 봉을 장착하고 실시예 1에서 이용한 Fe기판 2매를 치구에 밀착 고정하여, 각각 스퍼터 장치에 부착했다. 장치 내를 0.5Pa로 유지하고 기판을 6rpm으로 회전시켜 맨 처음에 RF 출력 30W와 DC 출력 4W를 가해 10분간의 역 스퍼터를 실시하고, RF 200W와 DC 500W를 가해 0.5분~24시간의 스퍼터를 실시하여 상기 2매의 기판 편면에 Nd-Dy-Fe-B 막을 형성했다. 한쪽 기판은 막 두께 측정에 사용하고 다른 한쪽을 열처리에 이용했다. 열처리는 이들 기판을 진공 중에서 적외 가열하는 것에 의해 820℃까지 급속 승온시켜 10분간 유지 후 냉각했다. 얻어진 시료는 각각 막 두께에 따라 0.15μm의 비교예 시료 (11), 0.26μm의 본 발명 시료 (10)~374μm의 본 발명 시료 (16) 및 455μm의 비교예 시료 (12)로 했다.

<75> 각 시료의 조성분석의 결과는, Nd-Dy-Fe-B막 중의 Nd량은 29.8 질량%이고 Dy가 4.3 질량%로 희토류 량의 합계는 34.1 질량%였다. 또한 결정입경은 모두 5~8μm의 범위였다. 2차 전자상 관찰로부터 각 시료 모두 각 결정립 사이에 Nd와 O가 고농도로 분포한 두께가 0.2μm이하인 입계상이 확인되었다.

<76> 도 5에 각 시료의 막 두께와 (BH)max/1.2 및 (BH)max/2.4의 관계를 나타낸다. 도 5에서 분명하게 알 수 있듯이 막 두께 0.15μm의 비교예 시료 (11)은 막 두께가 너무 얇아서 결정의 체적이 작음에 따라 단자구 입자적인 보자력 기구의 거동이 지배적이 되어 착자성이 나쁘고, 결과적으로 (BH)max/1.2과 (BH)max/2.4의 차이가 크다. 또한, 비교예 시료 (12)는 막이 너무 두꺼워서 결정의 수직 배향성의 흐트러짐이 커져 (BH)max가 저하되는 경향을 나타냈다. 따라서, 높은 에너지적을 얻는데는 막 두께를 0.2에서 400μm으로 하는 것이 적절하다는 것이 분명하게 나타났다.

<77> (실시예 4)

<78> 타겟은 실시예 3과 동일하게 하고, 기재는 직경 0.3mm, 길이 12mm의 SUS420계 스테인레스강 제품의 축을 사용했다. 장치 내를 1Pa로 유지하고 기재를 10rpm으로 회전시키면서 RF 출력 20W와 DC 출력 2W를 가해 10분간의 역 스퍼터를 실시하고, RF 200W와 DC 500W를 가해 4시간의 스퍼터를 실시하여, 기재축의 표면에 46μm의 Nd-Dy-Fe-B 막을 형성한 것을 2개 제작했다. 이어서, 성막한 축을 전기로에 장착하고 한쪽을 800℃에서 다른 한쪽을 550℃에서 각 30분간 유지하고 냉각하여 전자를 본 발명 시료 (17), 후자를 비교예 시료 (13)으로 했다.

<79> 각 시료의 조성분석의 결과는, Nd-Dy-Fe-B막 중의 Nd량은 30.6 질량%이고 Dy가 4.4 질량%로 희토류 량의 합계는 35.0 질량%였다. 또한 본 발명 시료 (17)의 결정입경은 3~7μm로, 2차 전자상 관찰로부터 각 결정립 사이에 Nd와 O가 고농도로 분포한 두께가 0.2μm이하인 입계상이 확인되었다. 한편, 비교예 시료 (13)은 결정입경은 약 0.2μm로, 명료한 입계상은 찾아볼 수 없었다.

<80> 자기특성의 측정은, 성막한 축의 직각방향으로 자계를 0.8~2.4MA/m 가해 실시하고, 실시예 1과 동일하게 성막전의 축을 동일 온도에서 열처리한 시료의 특성을 제외한 후, Nd-Dy-Fe-B막의 자기특성을 구했다. 또한, 축과 평행방향으로 자계를 가하여 측정된 결과를 상기 결과와 비교한 경우에 잔류 자화의 값은 동등한 수준이었으며

로 본 예 시료에서는 자기적으로 등(等) 방향의 막이 얻어졌다고 추측된다.

<81> 도 6에 본 발명 시료 (17)과 비교예 시료 (13)에 대한서의, 자계에 대한 최대 에너지적 관계를 나타낸다. 도 6에서 분명하게 나타나듯이 비교예 시료 (13)과 비교하여 본 발명 시료 (17)은 자계의 크기에 대한 최대 에너지적 차이가 작아, 낮은 자계에서 높은 수치가 얻어짐을 알 수 있었다.

산업상 이용 가능성

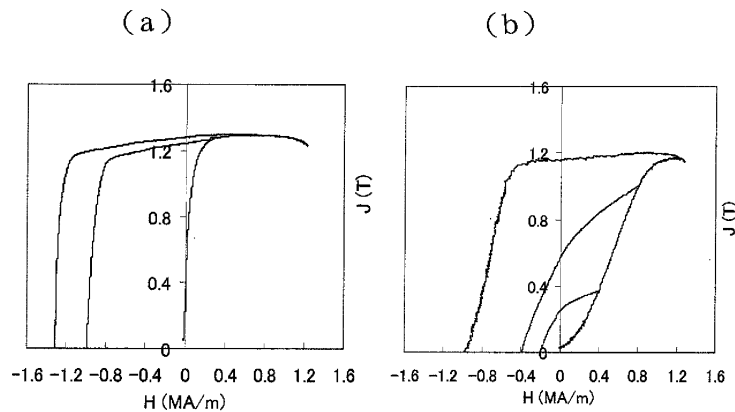
<82> R함유량과 결정입경을 제어한 R-Fe-B계 박막자석에 있어서, $R_2Fe_{14}B$ 결정과 R원소가 부화(富化, enrichment)한 입계상과의 복합조직을 형성시키는 것에 의해 종래의 박막자석과 비교해 우수한 착자성을 가지는 박막자석을 제작할 수 있었다. 이에 따라 좁은 공간에 강대한 자계를 발생하는 것이 어려운 마이크로 머신이나 센서 및 소형의 의료·정보기기용 박막자석을 충분히 착자하는 것이 가능해져 각종 기기의 고성능화에 공헌하는 것이다.

도면의 간단한 설명

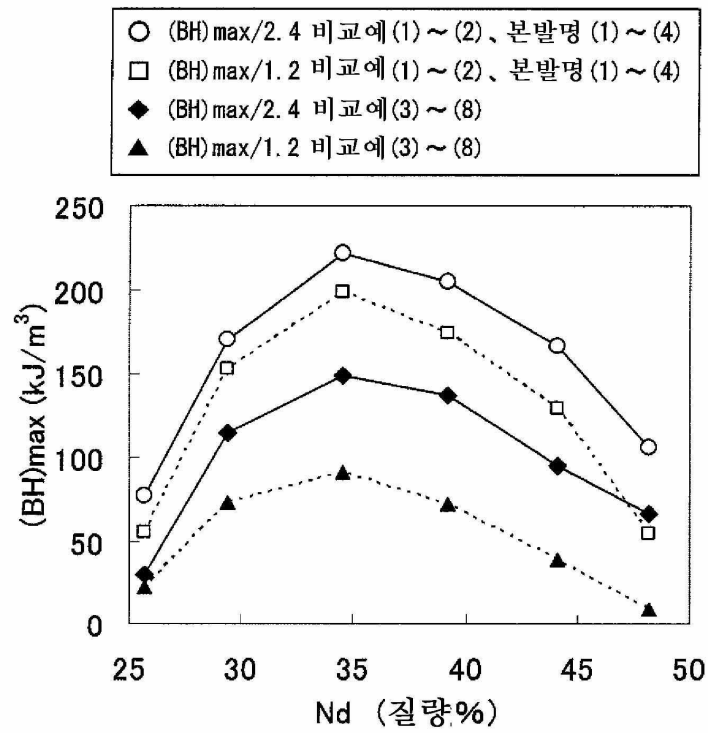
- <46> 도 1은 소결자석 (a)와 종래예의 박막자석 (b)의 초자화 곡선과 감자곡선이다.
- <47> 도 2는 본 발명 시료와 비교예 시료의 Nd량과(BH)max의 관계도이다.
- <48> 도 3은 본 발명 시료 (2)와 비교예 시료 (4)의 초자화 곡선과 감자곡선이다.
- <49> 도 4는 본 발명 시료와 비교예 시료의 결정입경과 (BH)max의 관계도이다.
- <50> 도 5는 본 발명 시료와 비교예 시료의 막 두께와 (BH)max의 관계도이다.
- <51> 도 6은 본 발명 시료 (17)와 비교예 시료 (13)의 자계와 (BH)max의 관계도이다.

도면

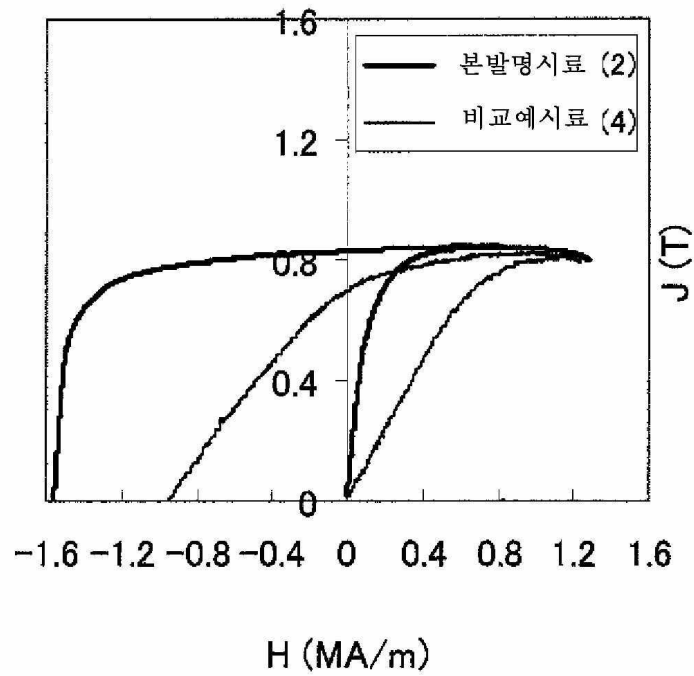
도면1



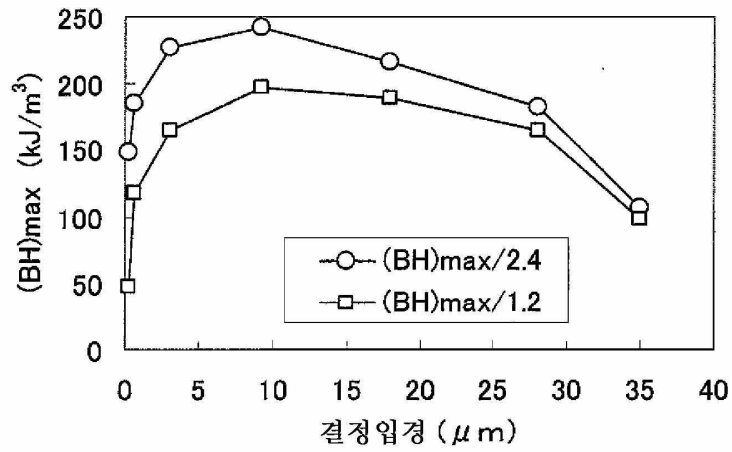
도면2



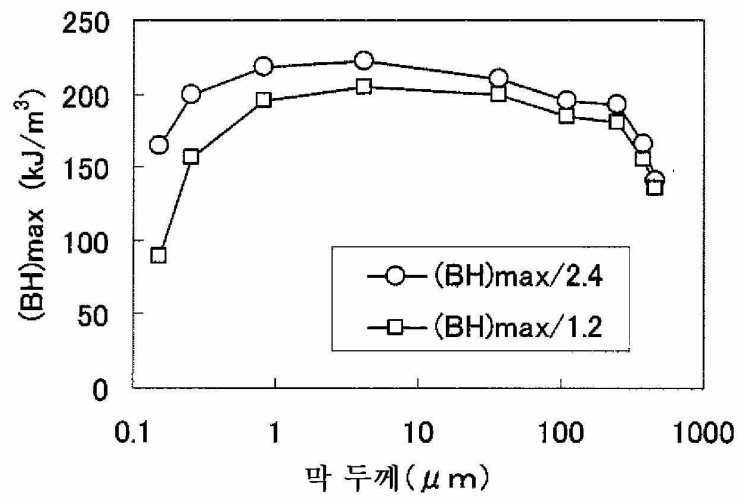
도면3



도면4



도면5



도면6

