

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360129

研究課題名(和文) 高純度化・組織制御を用いた微細粒等方性厚膜磁石の開発と高トルク小型モータへの応用

研究課題名(英文) Isotropic thick film magnets prepared by using high purification and texture control

研究代表者

中野 正基 (NAKANO, Masaki)

長崎大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20274623

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「高トルクを有するシリンダ型小型モータ」への搭載を目的とし、磁気特性の目標値として、400 kA/m以上の保磁力、0.9 T程度の残留磁化を設定して、ソフト相(Alpha-Fe相)とハード相(Nd₂Fe₁₄B相)を3次元的に分散化したナノコンポジット厚膜磁石の作製を試みた。その際、(1) ターゲット組成ならびに(2) 成膜時のレーザフォーカス条件(エネルギー密度の制御)をパラメータとし、化学量論組成に対しNd-poorとなるナノコンポジット組成の試料における磁気特性ならびに結晶構造について調べた結果、(BH)_{max} 100 kJ/m³程度の試料を実現した。

研究成果の概要(英文)：In order to upgrade the torque of the small motor further, increase in the remanence value of the isotropic films is indispensable. In this study, therefore, we prepared nano-composite Nd-Fe-B/Alpha-Fe thick-films with dispersion structure by using a PLD (Pulsed Laser Deposition) method. In particular, we focused on the reduction in size and/or numbers of droplets by controlling the focus of laser beam. Resultantly, we succeeded in obtaining a Nd-Fe-B nano-composite thick film magnet with remanence, coercivity and (BH)_{max} values of approximately 1.0 T, 400 kA/m and 100 kJ/m³, respectively.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料 厚膜磁石 ナノコンポジット磁石 PLD YAGレーザ 保磁力 残留磁化 微細化

1. 研究開発当初の背景

(1)PLD 法により作製した Nd-Fe-B 系厚膜磁石の小型モータへの応用と問題点

モータの小型化・高性能化に対し重要な位置づけとなる「薄手永久磁石の磁気特性の向上」は、今後も更なる進展が期待される。これまで筆者らは、(1)ターゲットから膜への優れた組成転写ならびに(2)最大で 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度に達する高速成膜を実現した「PLD 法 (Pulsed Laser Deposition 法)」を用い、分散型 Nd-Fe-B/ α -Fe ナノコンポジット厚膜磁石の作製を、微量な添加元素 (Zr, Nb, Ga 等)の結晶粒微細化の効果も含め検討してきたものの、0.8 T を超える残留磁化を実現する事は困難であった。この試料は、平均 30~40 nm 程度までの結晶粒の微細化を実現した一方、(1)添加物を利用した際にも 100 nm を超える結晶粒が依然として存在する、(2) α -Fe 結晶粒が Nd₂Fe₁₄B 結晶粒を取り囲むように結合して偏在する等の原因により、ソフト相とハード相間の交換結合性が充分発揮されなかったためと考えられる。上記の実験においては、数 J/cm^2 程度の比較的低いエネルギー密度を利用し、「高速成膜下における優れた組成転写」の特徴が得られる。これは、ターゲットからその組成を保持したまま剥ぎ取られる「数 μm 径を超えるドロプレット」を利用した手法に起因する作製プロセスがポイントであるものの、このプロセスにおいてはその微細組織において理想的な構造を得ることが困難であるものと考察した。

(2)国内外での Nd-Fe-B 系厚膜磁石の開発に関する取り組み

Nd-Fe-B 系厚膜磁石作製に関して最も利用されている成膜法がスパッタリング法である。1991 年、Yamasaki らは、「低温での異方化」・「異方化に及ぼす B リッチ相の影響」・「磁区構造観察」について報告すると共に、20 μm までの厚膜化に取り組み、「Nd-Fe-B 系厚膜磁石が搭載されたミリサイズモータの開発」といった具現化した応用例を世界で最初に実証した。その後 1993 年、Kornilov らは、triode スパッタリング装置を用い、30 ~ 300 μm の広い膜厚範囲の Nd-Fe-B 系異方性厚膜磁石をで作製し、350

kJ/m^3 以上の優れた $(BH)_{\text{max}}$ 値を実現している 1997 年以降、Araki らが Nd-Fe-B 層(20 nm)/非晶質層(5 nm)の交互積層膜である 1.5 μm 厚程度の Nd-Fe-B 系異方性ナノコンポジット厚膜磁石の可能性を示唆すると共に、80 μm までの厚膜化とマイクロモータへの応用について報告している。スパッタリング法以外の Nd-Fe-B 系厚膜磁石の作製法として、著しく高い成膜速度に特徴を有する厚膜形成法の「プラズマスプレー法」・「スクリーンプリント法」・「テープ・キャスト法」等が利用されてきた。Rieger らは、「プラズマスプレー法」を用いた際の酸化に伴う Nd の損失を補うため、化学量論組成に対し Nd 含有量を増加させ、保磁力 1000 kA/m を超える試料を作製した。一方、Töpfer らは「スクリーンプリント法」により等方性 Nd-Fe-B 系厚膜磁石を作製し、着磁の高い自由度を活かした多極着磁について報告している。

上記に述べたスパッタリング法による手法は、作製した試料の磁気特性は優れるものの「成膜速度」等のプロセスに課題があり、スパッタリング法以外的高速な成膜手法は酸化等を抑制した磁気特性の向上（特に残留磁化の向上）が課題として挙げられる。

(3)等方性 Nd-Fe-B 系厚膜磁石申請者らの取り組み

本研究では、分散型のナノコンポジット組成を有する等方性 Nd-Fe-B 系厚膜試料の作製において、本節(1)の考察をもとに、ドロプレットを排除する手法に着目した。既報のドロプレットの数/量を抑制する手法として、(1)スリットの利用、(2)オフアクシスの利用、(3)第 2 レーザを用いた再アブレーションの利用等が報告されているものの、(1)・(2)は著しい成膜速度の低下を招き、(3)はドロプレット量ならびにサイズの低減に対する更なる最適条件の探索が課題として残されている。本研究では、エネルギー密度を 10 J/cm^2 以上に向上させた際、「組成転写性や高速成膜性」は劣化するものの、ドロプレットがターゲットほぼ正面に設置される基板から外れた方向に飛翔し、10~20 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度の成膜速度を保持したまま、ドロプレットが低減できる現象に着目し検

討を進めた。その結果、残留磁化 1.0 T、保磁力 400 kA/m、 $(BH)_{\max}$ 100 kJ/m³ 程度の優れた磁気特性を有する試料の実現を見出した。

2. 研究の目的

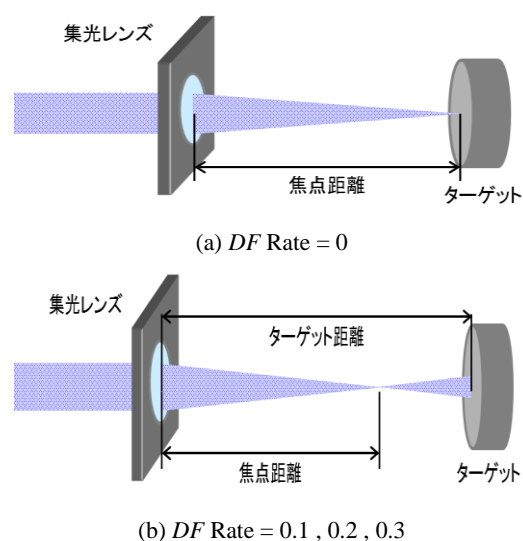
本研究では、厚膜磁石の形状、構造ならびに着磁性に着目し「高残留磁化を持つ等方性厚膜磁石の開発と面内多極磁化を利用した高トルク・小型モータへの応用」を目指す。具体的には、数 10 μm/h の成膜速度を持つ「高速 PLD(Pulsed Laser Deposition)法」を用い、「組織制御」による学術的知見を利用した「等方性 Nd-Fe-B 系厚膜磁石」の特性向上と実機モータへの応用を目的とする。具体的には、結晶粒径の微細化を進め、ハード相とソフト相の結晶粒間の交換相互作用を起源とする「残留磁化増大効果」の物理現象を利用し、残留磁化 1.0 T 以上の材料開発手法を具現化することを目的とする。

3. 研究の方法

約 6.5 rpm で回転させた Nd_x-Fe₁₄-B 合金ターゲット(X=1.8~2.8:0.2 刻みずつ増加)を設置し、その表面に波長 355 nm の Nd:YAG レーザを 30 分間以上照射させ、試料を作製した。その際、本研究の初期の段階において、10⁻⁵ Pa 以下の真空度を有する成膜装置を構築した。試料は金属基板もしくは Si 基板上に成膜し、レーザがチャンバーに進入する窓板の直前で計測したパワーを 5 もしくは 7 W、ターゲットから基板までの距離を 10 mm とした。更に、エネルギー密度を制御する方法として、レーザの焦点距離を故意にずらし、レーザのスポット面積を変化させる手法を用いた。ここで、焦点距離からのずれを数値化する DF と定義され、本実験では 0~0.3 の 0.1 の値を用いた。図 1 は DF Rate を制御する様子を示している。TD(Target Distance)は「ターゲットと集光レンズまでの距離」、FD(Focus Distance)は「焦点距離」を示している。

成膜後の試料はアモルファス構造を有したため、結晶粒の微細化に有効であるパルス熱処理(以下 Pulse annealing : PA 法と呼ぶ)を用いて結晶化させた。具体的な熱処理条件として、2~5×10⁻⁵ PA の高真空中に

試料を設置し、定格出力 8 kW の赤外線出力により、2.0~2.3 s 程度の著しく短い時間により熱処理を施した。熱処理後、約 7 T のパルス着磁を施した後、最大磁界 2.5 T 印加の下、VSM で磁気特性を測定した。なお、全ての試料が等方的な磁気特性を示したため、本稿では面内方向の値のみを示す。膜厚はマイクロメータで測定し、表面形態は SEM を用い観察し、組成分析には SEM-EDX を用いて Nd と Fe の含有量を測定し、結晶構造の観察は X 線回折を用いた。



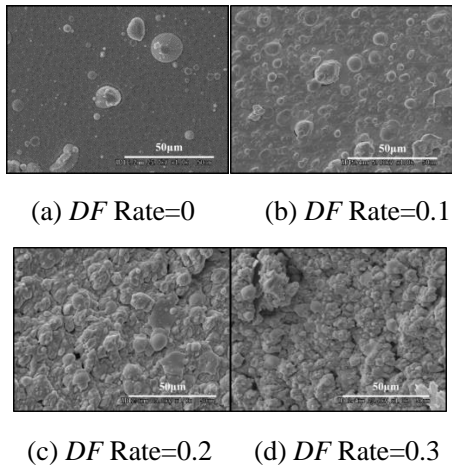
(a) DF Rate =0, (b) DF Rate =0.1, 0.2, 0.3

図 1 DF Rate の制御の様子

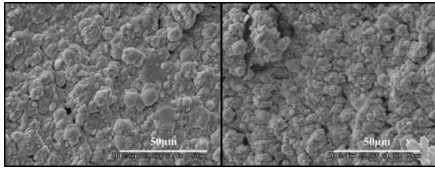
4. 研究成果

図 2 は、Nd_{2.4}Fe₁₄B ターゲットを用い、DF Rate をパラメータとして試料を作製した際の SEM による表面観察結果を示している。DF Rate の増加に伴い、試料表面のドロレット量ならびにサイズが増加している様子が了解される。この結果を利用して、図 3 では、DF Rate =0 の条件を用い、異なる Nd 含有量のターゲットを利用して作製した厚膜試料の熱処理後の保磁力と残留磁化値の関係を検討した結果を示す。磁気特性にばらつきはあるものの、Nd_{2.4}Fe₁₄B ターゲットを用いた際に比較的残留磁化の高い試料が得られる事を確認した。

図 4 は、DF Rate = 0, 0.1, 0.2, 0.3 の各条件において Nd_{2.4}Fe₁₄B ターゲットによ



(a) $DF\ Rate=0$ (b) $DF\ Rate=0.1$



(c) $DF\ Rate=0.2$ (d) $DF\ Rate=0.3$

図2 様々な $DF\ Rate$ で作製した試料の表面形態

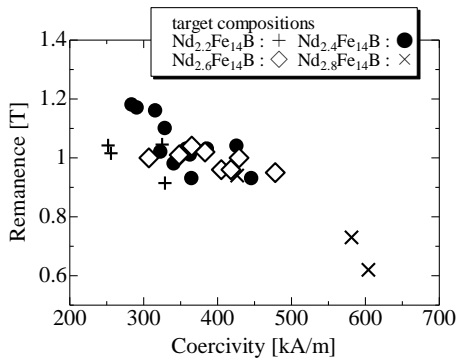
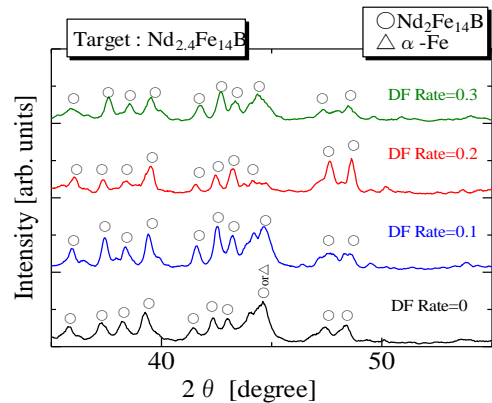


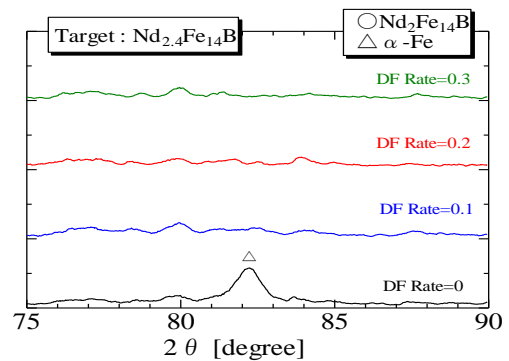
図3 異なる組成のターゲットより作製した試料の残留磁化と保磁力($DF\ Rate=0$)

り作製した試料の X 線回折図を示している。いずれのターゲットにおいても、回折角 42.3° 付近の (410) 面に代表される $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶相の形成が確認されると共に、 $DF\ Rate=0$ で作製した試料に関しては、 82.2° 付近の $\alpha\text{-Fe}$ 結晶相からのピーク反射が明確に観測された。すなわち、 $DF\ Rate=0$ で $Nd_{2.4}Fe_{14}B$ ターゲットで作製した際、ソフト相である $\alpha\text{-Fe}$ 結晶相とハード相の $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶相より構成されている事が明らかとなった。更に、 82.2° 付近の $\alpha\text{-Fe}$ 結晶相のピークを利用し、その結晶粒径をシェラーの式で見積もったところ、約 12 nm 程度である事も確認され、ナノコンポジット厚膜磁石が作製できる事が示唆された。更にこれらの試料の減磁曲線を縦軸・横軸で規格化したものを図 5 に示す。 $DF\ Rate=0.1$ で極端に 2 段化する減磁曲線が見られ

る。この結果に関しては、この条件で作製したサンプルの数が少ない事もあり、今後更なる検討が必要である。他の $DF\ Rate$ で作製した試料に目を向けると、 $DF\ Rate=0$ で作製した試料が $DF\ Rate=0.2$ ならびに 0.3 で作製したものに比べ、パーミアンスの高い領域での磁化の減少が小さい、すなわち角型性が最も優れた試料が得られる事が明らかとなった。最後に、本実験を通じて最も大きな $(BH)_{max}$ 値を得られた約 $16\ \mu\text{m}$ 厚の $Nd\text{-}Fe\text{-}B$ 系試料の $M\text{-}H$ ループを図 6 に示す。 $Nd_{2.4}Fe_{14}B$ ターゲットを用い $DF\ Rate=0$ で作製した $16.1\ \mu\text{m}$ 厚試料において、その組成は $9.5\text{at}\%$ 程度となり、残留磁化 1.0 T 、保磁力 400 kA/m 、 $(BH)_{max}\ 100\text{ kJ/m}^3$ 程度の目標に達する値を実現できることが明らかとなった。



(a) $35^\circ\sim 55^\circ$



(b) $75^\circ\sim 90^\circ$

図4 $Nd_{2.4}Fe_{14}B$ ターゲットを用い様々な $DF\ Rate$ より作製した試料の X 線回折図
(a) $35^\circ\sim 55^\circ$, (b) $75^\circ\sim 90^\circ$

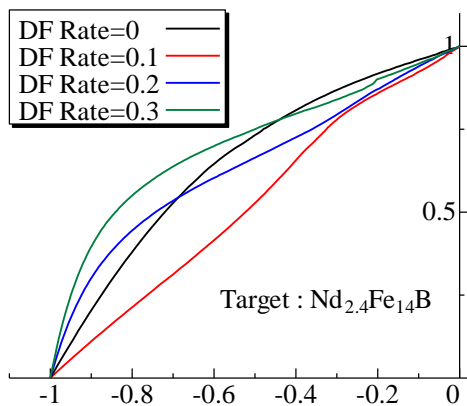


図 5 $\text{Nd}_{2.4}\text{Fe}_{14}\text{B}$ ターゲットを用い様々な DF Rate より作製した試料の減磁曲線

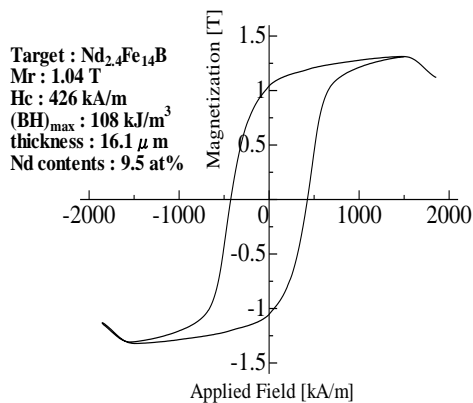


図 6 $\text{Nd}_{2.4}\text{Fe}_{14}\text{B}$ ターゲットを用い DF Rate=0 で作製した $16\ \mu\text{m}$ 厚試料の M-H ループ

5. 主な発表論文

[雑誌論文 計 12 件]

- ① M. Nakano, S. Oshima, T. Yanai and H. Fukunaga, Magnetic properties of pulsed laser deposition-fabricated isotropic Pr-Fe-B thick-films magnets for magnetic micro-machines, J. Appl. Phys. (査読有り), vol.115, pp. 17A741-1~3(2014).
- ② M. Nakano, K. Motomura, T. Yanai and H. Fukunaga, Nano-composite thick-film magnets with Nd-Fe-B + α -Fe phases prepared under high laser energy density, IEEE Trans. on Magn. (査読有り), vol.50, pp. 2101404-1~4(2014).
- ③ 中野正基, 柳井武志, 山下文敏, 福永博俊, Nd-Fe-B 系厚膜磁石の作製と磁気

特性, 日本金属学会誌第 76 巻第 1 号, pp. 59-64 (2012).

- ④ M. Nakano, D. Urakawa, T. Yanai, and H. Fukunaga, Enhancement in coercivity of Pulsed Laser Deposition-fabricated Fe-Pt thick film magnets by reducing droplets, J. App. Phys. (査読有り), vol. 111, No.7, pp.07A737 -1~3 (2012).
- ⑤ 中野正基, 板倉賢, 柳井武志, 山下文敏, 福永博俊, PLD 法を用いたマイクロロータ用等方性 Nd-Fe-B 系厚膜磁石の作製”, 電気学会論文誌 A, (査読有り), vol. 132, No.10, pp. 844 ~848(2012).
- ⑥ F. Yamashita, N. Menjo, S. Nishimura, O. Kobayashi, M. Itoh, K. Terada, M. Nakano, H. Fukunaga, and K. Ishiyama, Multi-polarly micro rotor prepared from isotropic nanocrystalline films with self-bonding layer, Journal of Physics (査読有り), Conference Series, vol. 266, pp.012051-1~4 (2011).
- ⑦ M. Nakano, W. Oniki, T. Yanai, and H. Fukunaga, Magnetic properties of pulsed laser deposition-fabricated isotropic Fe-Pt film magnets”, J. Appl. Phys. (査読有り), vol. 109, pp. 07A723-1~4(2011).
- ⑧ M. Nakano, M. Sahara, T. Yanai, F. Yamashita, and H. Fukunaga, Nd-Fe-B thick film magnets with Nb additive prepared by vacuum arc deposition method, J. Appl. Phys. (査読有り), vol. 109, pp.07A755 -1~3 (2011).
- ⑨ M. Nakano, M. Sahara, K. Yamawaki, T. Yanai, H. Fukunaga, Magnetic properties of Nd-Fe-B thick film magnets prepared by using arc deposition”, J. Appl. Phys. (査読有り), vol.107, pp.09A744-1~2 (2010).
- ⑩ F. Yamashita, S. Nishimura, N. Menjo, O. Kobayashi, M. Nakano, H. Fukunaga, and K. Ishiyama, Investigation on Magnetic Torque of Multi-Polarly Micro Rotor Using Shape-Magnetic-Anisotropy, IEEE Trans.

Magn. (査読有り)46, pp.2012-2014 (2010).

- ⑪ M. Nakano, S. Sato, T. Yanai, H. Fukunaga, and F. Yamashita, "Anisotropic Nd-Fe-B thick film magnets prepared on various substrates", J. Phys. Conf. Series (査読有り), vol. 200, pp.082021-1~4 (2010).
- ⑫ F. Yamashita, O. Yamada, S. Ohya, O. Kobayashi, M. Nakano, H. Fukunaga, "Composite Bonded Magnets with Self-Recoverability for Miniaturized Anisotropic Magnet Rotor", IEEE Trans. Magn. (査読有り), vol. 46, pp. 1978-1981 (2010).

[国際会議での学会発表 計8件(そのうち招待講演 6件)]

- ① M. Nakano, S. Oshima, T. Yanai and H. Fukunaga, "Magnetic properties of PLD-fabricated isotropic Pr-Fe-B thick-film magnets for magnetic micro-machines", The 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 平成25年11月7日, Denver(USA).
- ② M. Nakano, T. Yanai, H. Fukunaga, "Thick-film Magnets for MEMS Applications", The 8th Pacific RIM Int. Congress on Advanced Mater. Processing, 平成25年8月5日, Waikoloa(USA).
- ③ M. Nakano, K. Motomura, T. Yanai, and H. Fukunaga, "Nano-composite Thick-film Magnets with Nd-Fe-B + α -Fe Phases Prepared under High Laser Energy Density", ISAMMA 2013(The 3rd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications), 平成25年7月24日, 台中(台湾).
- ④ M. Nakano, T. Yanai, H. Fukunaga, "Nd-Fe-B Thick Film Magnets Applied for Magnetic Micro-machines", Collaborative Conf. on Mater. Res. 2013, 平成25年6月7日, 濟州(韓国).

⑤ M. Nakano, T. Yanai, F. Yamashita, H. Fukunaga, "2012 EMN (Energy Material Nanotechnology) Fall Meeting", 平成24年11月29日, ラスベガス(米国).

⑥ M. Nakano, T. Yanai, F. Yamashita, H. Fukunaga, "PLD-fabricated Nd-Fe-B Thick Film Magnets Applied for MEMS", ICSM (International Conference on Superconductivity and Magnetism), 平成24年5月3日, イスタンブール(トルコ).

⑦ M. Nakano, M. Sahara, T. Yanai, H. Fukunaga, "Nd-Fe-B Thick Film Magnets Prepared by Vacuum Arc Deposition", MISM2011(Moscow International Symposium on Magnetism), 平成23年8月24日, Moscow(Russia).

⑧ M. Nakano, T. Yanai, H. Fukunaga, "Rare-earth thick film magnets for magnetic micro-machines", REMAT2011 (2nd International Conference on RARE EARTH MATERIALS), 平成23年6月14日, Wroclaw(Poland).

[その他] 国内会議での発表: 12件
ホームページ等
<http://www.eee.nagasaki.ac.jp/~magnet/paper.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 正基 (NAKANO MASAKI)
長崎大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 20274623

(2) 研究分担者

福永 博俊 (FUKUNAGA HIROTOSHI)
長崎大学・大学院工学研究科・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