

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：32619

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760565

研究課題名（和文） 超音速フリージェット PVD によるナノ結晶軟磁性 Fe 基膜の形成

研究課題名（英文） Formation of soft-magnetic Fe based Nanocrystalline films with Supersonic Free-Jet PVD

研究代表者

湯本 敦史 (YUMOTO ATSUSHI)

芝浦工業大学・工学部・助教

研究者番号：20383987

研究成果の概要（和文）：本研究では、超音速フリージェット PVD 法を用いてアルミニウム基板上にナノ結晶 Fe 基軟磁性膜の形成を試みた。本法は、超音速ガス流により加速させたナノ粒子を基材に堆積させることで皮膜を形成させるコーティング技術であり、厚膜の形成が可能な手法である。本法を用いて緻密なナノ結晶 Fe 膜の形成に成功した。形成させた Fe 膜は保磁力 $H_c=32.6\sim 132\text{A/m}$ 、飽和磁束密度 $B_s=2.1\sim 2.2\text{T}$ であり、優れた軟磁気特性を有すること、軟磁気特性を決定する支配因子は膜中の結晶粒径であることを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：We have investigated soft-magnetic Fe based nanocrystalline films on aluminum substrates produced with Supersonic Free-Jet PVD (SFJ-PVD). The SFJ-PVD is a technique to deposit nanoparticles with supersonic gas flow and to form a thick coating film. With SFJ-PVD, we obtain a uniform high-density nanocrystalline Fe coating films. Nanocrystalline as-deposited film with good soft-magnetic properties (in-plane coercivity $H_c=32.6\text{-}132\text{ A/m}$ and Saturation Magnetic Flux Density $B_s=2.1\text{-}2.2\text{ T}$) can be obtained by controlling grain size in film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ナノ粒子、軟磁性材料、超音速ガス流、コーティング、粒子積層プロセス

1. 研究開始当初の背景

情報通信技術の発達や省エネルギーに伴い、磁気記録装置、磁気センサ、MRAM といった磁気デバイスやトランスなどに用いられる軟磁性材料のエネルギー損失低減・小型化が期待されており高飽和磁束密度(高 B_s)、低磁心損失化など更なる特性向上が望まれている。図 1 に示すように、飽和磁束密度

(B_s) と保磁力 (H_c) はトレードオフ関係にあり、現在、軟磁性材料の主流である電磁鋼板は H_c が高いという問題が指摘されており、高 B_s ・低 H_c を両立する軟磁性材料の開発に期待が集まっている。

軟磁性材料の保磁力は磁気異方性に大きく影響され、磁気異方性を決定する支配要因の一つとして材料の結晶粒径が挙げられる。

結晶粒を微細化したナノ結晶軟磁性材料は、結晶粒子間に働く交換相互作用により結晶磁気異方性が平均化され磁気異方性が抑制・低下し、保磁力が低下することが報告されている。

Fe 膜や Fe-Co 膜の結晶粒径を微細化して軟磁気特性を改善する手法は大学等さまざまな研究機関で検討されているが、既存の成膜法では膜厚の増加に伴い結晶粒成長が起るため優れた軟磁気特性を得ることは難しく、デバイスへの適用において大きな課題となっている。すなわち、飽和磁束密度を落とさず、かつ結晶粒径を小さくでき、更に実用化に耐えうる手法は見いだされていないのが現状である。

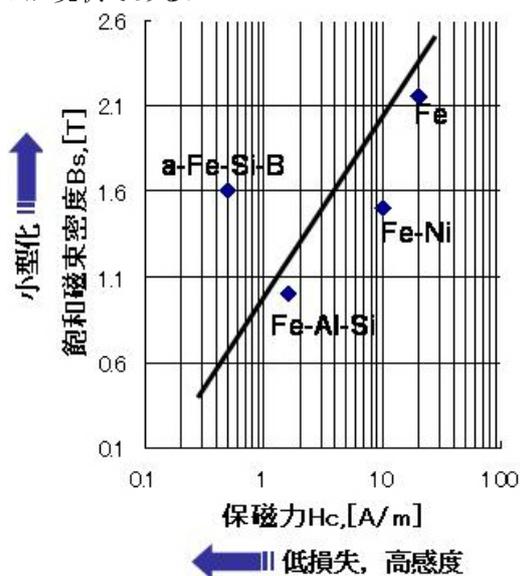


図 1 Fe 基軟磁性材料の飽和磁束密度と保磁力の関係

2. 研究の目的

超音速フリージェット PVD (Supersonic Free-Jet PVD: SFJ-PVD) は、生成直後の活性なナノサイズの粒子 (ナノ粒子) を 5km/s 以上の超音速ガス流によって加速・基板まで搬送し、高い速度を付加したナノ粒子を基板上に堆積させることにより膜形成させる新しい成膜原理によるコーティング法である。本法では、ナノ粒子の堆積により膜を形成させるため、膜組織はナノ結晶となることを既に報告している。

本研究は、超音速フリージェット PVD により Al 基板上に Fe 膜を形成させ、形成させた膜の組織観察と磁性特性を評価検討することを目的とした。本研究の成果により高 B_s ・低 H_c を両立する新しい軟磁性材料を開発する新しい製造法として本法の確立を目指すための基礎的知見の集積を試みる。

3. 研究の方法

3.1. 超音速フリージェット PVD 法

本法は、ガス中蒸発と真空蒸着を組み合わせた方法であり、本装置の概略図を図 1 に示す。本装置は、ナノ粒子生成室 (図 2 下のチャンバ) と膜形成室 (図 2 上のチャンバ) および真空排気系により構成されている。ナノ粒子生成室と膜形成室は搬送管によって連結されており、搬送管の先端には超音速ノズルが設置されている。

真空排気系により両チャンバを減圧し、ナノ粒子生成室側から不活性ガスを導入することで、差圧によりガス流が発生する。ガス流は超音速ノズルにより超音速ガス流となる。膜素材を不活性ガス雰囲気で満たしたナノ粒子生成室で蒸発させることで、蒸発原子と不活性ガス原子との衝突により冷却・凝縮させ、ナノ粒子を生成させる。生成直後の粒子はガス流により搬送管を通して膜形成室に搬送される。搬送管の先端に設置された超音速ノズルによりガスの流れは超音速に加速され、ナノ粒子も高速に加速される。加速されたナノ粒子を膜形成室のステージに設置された基板に吹き付けることで積層させ、皮膜を形成する。

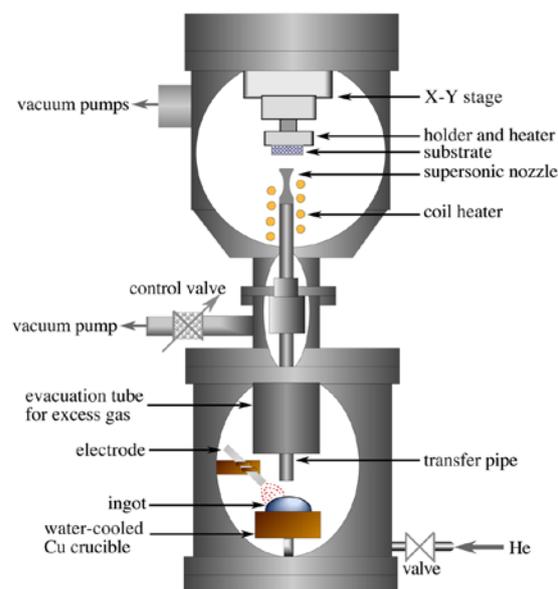


図 2 超音速フリージェット PVD 装置概略図

3.2. 超音速ノズル

超音速ノズルとは、管路の途中に最小断面積部 (スロート部) を持つ縮小拡大管である。特殊な内壁形状によりガス流を超音速に加速させることができる。圧縮性流体力学の理論において、超音速ノズルのマッハ数は、ノズルの入口側と出口側の圧力比によって決定される。マッハ数の決定により、各種理論を用いることで、様々な壁面形状のノズルを設計できる。ノズルの壁面形状は、ノズル内のガス流の加速度やノズル内衝撃波に大き

く影響を与える。

本研究では、ノズルスロート後ガス流の加速度に注目して検討を行った。使用したノズルは圧縮性流体力学の理論に基づき、ノズル内のガス流を次元等エントロピ流れと仮定したノズル内衝撃波を考慮に入れていない次元ノズル、特性曲線法を用いてノズル内衝撃波を考慮に入れた特性曲線ノズルの2種類である。また、次元ノズルについてはスロート後ガス流の加速度が異なる3種類を用いた。3種類の加速度とは、スロート後ガス流のマッハ数が単調に増加するように加速度を設定したもの（単調増加ノズル）、スロート後ガス流の加速度を一定にしたもの（等加速度ノズル）、スロート部からノズル出口の管軸方向の断面が直線状になるように加速度を設定したもの（直線ノズル）である。

特性曲線ノズルと等加速度ノズルのノズル形状とスロート後ガス流の加速度の関係を図3に示す。

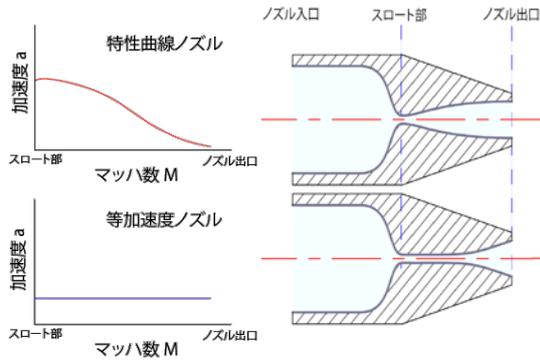


図3. 特性曲線ノズル，単調増加ノズルのスロート後のガス流の加速度とマッハ数

3.3. 実験条件

基板には20×10×1(mm)の純Al (A1050)を使用し，膜材料には高純度Feを使用した。成膜条件を表1に示す。

Table 1 Deposition condition

Source material	Pure Fe
Primary gas	He
Nozzle	Mach 4.2
Evaporation power (Arc plasma)	0.6kW
Nozzle temperature	823K
Substrate material	A1050
Substrate heater	No heated

成膜したFe膜は，SEMおよびTEM組織観察，XRDにより結晶構造を，VSMにより磁性特性の評価を行った。

また，Fe膜Al基板間の密着性は，JIS R1607を基にしてビッカース圧子押し込み試験によりJIS R1607の界面破壊靱性評価式を界面き裂に拡張した下記式(1)および式(2)を用

いて評価した。式中のEはヤング率，Hは硬さで，各添え字は，T：皮膜，S：基材，I：界面をそれぞれ表している。

$$K_c = 0.018 \left(\frac{E_I}{H_I} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (1)$$

$$\left(\frac{E_I}{H_I} \right)^{1/2} = \frac{(E/H)_S^{1/2}}{1+(H_S/H_T)^{1/2}} + \frac{(E/H)_T^{1/2}}{1+(H_T/H_S)^{1/2}} \quad (2)$$

4. 研究成果

Fe膜断面のSEM写真を図4に，TEM写真を図5に示す。図4により，本法によりAl基板基材上に形成させたFe膜には，き裂などの欠陥は観察されず，緻密なFe膜が形成されていることが確認された。

また，図5のTEM観察およびX線回折結果から，Fe膜の結晶粒径が～16nmの等軸α相で構成されていること，配向性の無い多結晶膜であることが確認された。

以上の結果は，本研究で検討した全成膜条件において同じ結果であった。

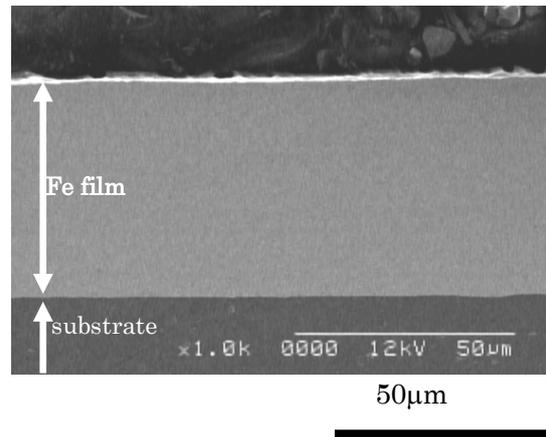


図4 Fe膜断面SEM写真

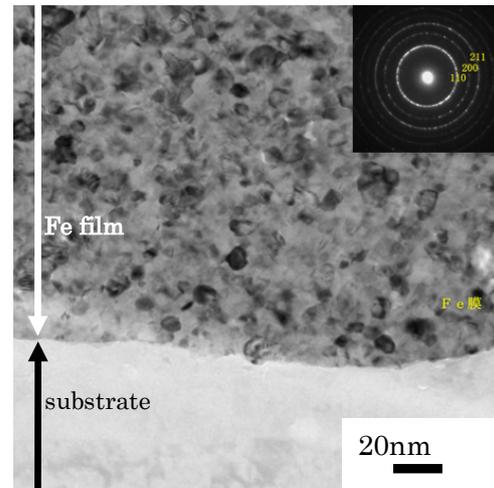


図5 Fe膜断面TEM写真

成膜した Fe 膜の XRD 分析結果を図 6 に示す。図 6 から特性曲線ノズル (C-nozzle) で成膜した図 6(a), 一次元等加速度ノズル (O-nozzle) で成膜した図 6(b)共に, α -Fe の (110), (200), (211) にピークが確認され, 顕著な差は確認されなかった。

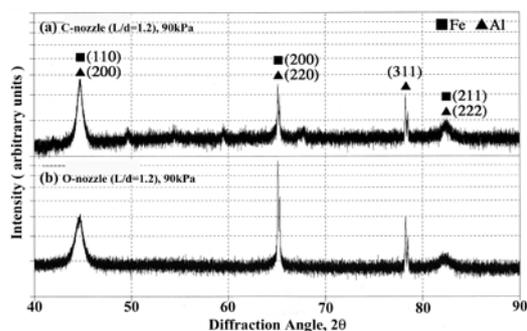


図 6 XRD 結果 (a)特性曲線ノズル, (b)等加速度ノズル

Fe 膜の磁気特性を VSM により分析した結果を図 7 に示す。図 7(a) は RF スパッタにより成膜した Fe 膜の結果であり, 本法による Fe 膜の結果 (図 7(b)) と比較した。図 7 の B-H ヒステリシスループから本法による Fe 膜の軟磁性特性が優れていることが確認された。

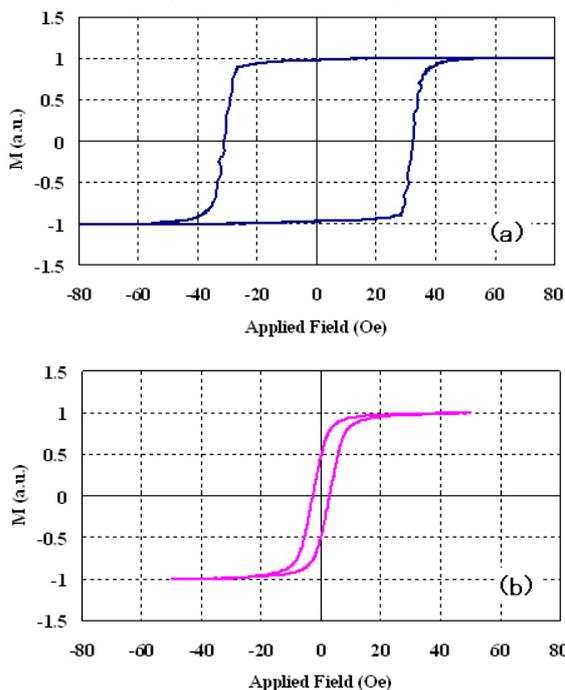


図 7 Fe 膜の B-H ヒステリシスループ。 (a)RF スパッタによる Fe 膜, (b)本法による Fe 膜

また, 本法による成膜条件 (ノズル形状) の違いによる磁気特性への影響については, B_s に関しては全条件において 2.1T~2.2T で顕著な差は確認されなかったが, H_c に関し

ては差異が確認された。 H_c が最も低い結果となったのは, マッハ数単調増加ノズルを用いて成膜した Fe 膜で平均 H_c が 32.6A/m (最小 27.0 A/m) であった ($n=4$ 回)。次いで, 直線ノズルの平均 $H_c=45.3$ A/m (最小 39.1 A/m), 等加速度ノズルの平均 $H_c=45.3$ A/m (最小 37.2 A/m), 最も H_c が高かったのが特性曲線ノズルで平均 $H_c=132$ A/m (最小 103 A/m) であり, 特性曲線ノズルでの結果は, マッハ数単調増加ノズルを用いた場合の約 4 倍高い H_c となることが明らかとなった。

G. Herzer は, Fe 基ナノ結晶軟磁性材料の保磁力 H_c は結晶粒径 D の 6 乗に比例すると報告 (G. Herzer, Grain Size Dependence of Coercivity and Permeability in Nanocrystalline Ferromagnets, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, vol. 26, No. 5, pp. 1397-1402.) しており, 成膜条件による Fe 膜の膜構成結晶粒径ならびに結晶磁気異方性の差が起因して, 保磁力 H_c の値に影響を及ぼしていることが予想される。

圧子押し込み試験による密着性評価に関しては, 全条件において顕著な差異は確認されず界面破壊靱性値の平均は $131\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であった。

超音速フリージェット PVD により Fe 膜を成膜し, 膜組織と結晶構造, 磁気特性, 密着性を評価した結果, 全成膜条件において結晶粒径が $\sim 16\text{nm}$ 程度の緻密で欠陥の無いナノ結晶 Fe 膜が形成されていること, Al 基板との密着性に顕著な差異が無いことが確認された。磁気特性は, 成膜条件により H_c の値に差異が生じることが確認され, 本研究において最も優れた軟磁気特性を示した条件はマッハ数単調増加ノズルを用いて成膜した Fe 膜で平均 $H_c=32.6$ A/m, 平均 $B_s=2.2$ T であった。

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 5 件)

① Atsushi Yumoto, Takahisa Yamamoto, Fujio Hiroki, Ichiro Shiota and Naotake Niwa: In-vitro study on apatite/titanium composite coatings with supersonic free-jet PVD, Science and Engineering of Composite Materials. 査読有り, Volume 18, Issue 4, 2011, Pages 265-269,

DOI: 10.1515/SECM.2011.051

② 湯本敦史, 永山勝久, 西谷要介, 丹羽直毅: 超音速フリージェット PVD による Ti 膜の機械的およびトライボロジ特性, 材料技術第 29 巻第 1 号 (2011), pp.1-7.

③ A. Yumoto, T. Yamamoto, I. Shiota and N. Niwa: Fabrication of Apatite/Titanium Functionally Graded Coating Using

Supersonic Free-Jet PVD, Materials Science Forum Vols. 631-632 (2010) pp 187-192.

<http://www.scientific.net/MSF.631-632.187>

④T. Hashimoto, H. Kohri, A. Yumoto and I. Shiota: A trial of FGM bearings with solid lubricant, Materials Science Forum Vols. 631-632 (2010) pp 465-470.

<http://www.scientific.net/MSF.631-632.465>

⑤Kiyotaka Matsuura, Naoki Mizuta, Soshu Kirihara, Yoshinari Miyamoto and Atsushi Yumoto: Intermetallic Coating Using a 3-Dimensional Micro Welder, Materials Science Forum Vols. 631-632 (2010) pp 259-264.

<http://www.scientific.net/MSF.631-632.259>

[学会発表] (計7件)

①湯本敦史, 永山勝久, 中村勲, 竹澤勉, 丹羽直毅: 超音速フリージェットPVDを用いてマグネシウム合金基板への磁性膜の成膜, 日本溶射学会第94回(2011年度秋季)全国講演大会, ウィンクあいち(愛知)2011年11月14~15日, pp.53-54(No.213)

②小林英仁, 湯本敦史, 永山勝久, 中村勲, 竹澤勉, 丹羽直毅: 超音速フリージェットPVDによるNd-Fe系膜の組織と磁気特性, 日本溶射学会第94回(2011年度秋季)全国講演大会, ウィンクあいち(愛知)2011年11月14~15日, pp.51-52(No.212)

③石田涼, 湯本敦史, 中村勲, 竹澤勉, 永山勝久, 丹羽直毅: 超音速フリージェットPVDによる純鉄およびFe-Si膜の軟磁性特性, 表面技術協会第124回講演大会, 名古屋大学東山キャンパス(愛知)2011年9月21~22日, pp.189(21E-23)

④小林英仁, 湯本敦史, 中村勲, 竹澤勉, 永山勝久, 丹羽直毅: 超音速フリージェットPVDによるNdFeB膜の膜組成が及ぼす磁気特性への影響, 表面技術協会第124回講演大会, 名古屋大学東山キャンパス(愛知)2011年9月21~22日, pp.190-191(21E-24)

⑤小林英仁, 湯本敦史, 永山勝久, 丹羽直毅: 超音速フリージェットPVDによるNd-Fe-B膜の膜性状, 日本溶射協会第93回(2011年度春季)全国講演大会, たかつガーデン(大阪)2011年6月6~7日, pp.11-12(No.106)

⑥若生修一, 湯本敦史, 永山勝久, 丹羽直毅: 超音速フリージェットPVDによるNdFeB膜の形成, 表面技術協会第123回講演大会, 2011年3月7日

⑦湯本敦史, 山本剛久, 廣木富士男, 丹羽直毅: 超音速フリージェットPVDによる軟磁性Fe膜の密着性評価, 表面技術協会第122回講

演大会, 東北大学川内北キャンパス(仙台)2010年9月6~7日, pp.161-162(6D-06)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯本 敦史 (YUMOTO ATSUSHI)

芝浦工業大学・工学部・助教

研究者番号: 20383987