

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06512

研究課題名(和文)超音速フリージェットPVDによる高保磁力ナノ結晶NdFeB膜の開発

研究課題名(英文)Development of high-coercivity nanocrystalline NdFeB films deposited by Supersonic Free-Jet PVD

研究代表者

湯本 敦史 (YUMOTO, Atsushi)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：20383987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：NdFeB系磁石は、永久磁石の中で最大のBHmaxを有する優れた硬磁性材料である。本研究は、超音速フリージェットPVDによりこれまで研究報告例の少ないNdFeB厚膜磁性膜の形成を試みた。

超音速フリージェットPVDは、生成直後の活性なノ粒子を、超音速ガス流により加速させ基材に堆積させることにより成膜する新規成膜技術である。本法では、ナノ粒子の堆積により厚膜の形成が可能である。

本法を用い、厚膜(最大膜厚165μm)とナノ結晶組織(結晶粒径5-30nm)を両立する緻密なNdFeB膜の成膜に成功した。また、保磁力154 kA/mを有するNdFeB磁性膜の形成を達成した。

研究成果の概要(英文)：Nd-Fe-B based magnets show the highest maximum energy product among all the permanent magnets. In this work, NdFeB thick films were prepared on substrates by supersonic free-jet physical vapor deposition (SFJ-PVD). The SFJ-PVD has been developed as a new coating method in which a coating film is formed by the deposition of nanoparticles onto a substrate at very high velocity. The SFJ-PVD can deposit almost all the evaporated source material as nanoparticles and produce thick coating film.

Using SFJ-PVD technique, we obtain a uniform high-density NdFeB films. Thickness up to 165 μm of NdFeB films have a poly-nanocrystalline structure with a grain size of 5-30 nm. Coercivities up to 154 kA/m and saturation magnetization of about 50 emu/g were achieved.

研究分野：材料加工処理

キーワード：ナノ結晶永久磁石 保磁力 最大エネルギー積 成膜速度

1. 研究開始当初の背景

既存の永久磁石材料において最も大きな最大エネルギー積 (BHmax) を示す NdFeB 系磁石は、幅広い用途で実用化が既になされている。NdFeB 系焼結においては組織のナノサイズ化により硬磁気特性の向上が図られ、特性向上のメカニズム (粒界相の組成による磁化過程への影響) も明らかとなりつつある。また、10 μm 以下の薄膜においても高い BHmax を有する膜形成に成功している。

しかし、ある程度の体積を持った領域への磁界の発生が必要とされる MEMS (Micro-electro-mechanical-system) や磁界駆動型マイクロマシンへの応用を念頭にした磁気デバイスの場合、10 μm 以上数百 μm 厚の優れた磁気特性 (高 Hc, 高 BHmax) を有する厚膜永久磁石が必要であり、既存の成膜法では未だ実用化に至っていない。近年、MEMS 及び磁界駆動型マイクロマシンなどの磁気デバイスに使用する優れた硬磁気特性を有する永久磁石厚膜の実用化が期待されている。

2. 研究の目的

超音速フリージェット PVD は、生成直後の活性なナノメートルサイズの粒子 (ナノ粒子) を、5km/s 以上の超音速ガス流により加速させ、基材にナノ粒子を積層させ成膜する新しい成膜法である。本研究は、超音速フリージェット PVD を用いて、厚膜ナノ結晶 NdFeB 膜を成膜し、成膜諸因子が及ぼす膜組織及び磁気特性への影響を評価検討することを目的とした。MEMS 等では、数 μm ~ 数百 μm 厚の体積を持った領域での磁界発生を可能とする必要があり、NdFeB 厚膜の成膜技術として本法を確立させる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

超音速フリージェット PVD (Supersonic Free-Jet PVD) は、「ガス中蒸発」と「真空蒸着」を組み合わせた手法で有り、不活性ガス雰囲気中で皮膜となる素材を蒸発させることにより生成させたナノ粒子をマッハ数 4.2、ガス流速が 5km/s 以上の超音速ガス流により搬送、基板上に堆積・成膜させる成膜法である。

本装置の概略図を図 1 に示す。本装置は、ナノ粒子を生成する「ナノ粒子生成室」(図 1 の下のチャンバ) と、基板上にナノ粒子を堆積、皮膜形成をおこなう「膜形成室」(上のチャンバ)、および排気システムで構成されている。ナノ粒子生成室と膜形成室の間は、ナノ粒子を搬送するための「搬送管」により連結され、搬送管先端には超音速ノズルが接続されている。

不活性ガス雰囲気とした生成室内では、膜素材となる材料を加熱・蒸発させ、それに伴いナノ粒子の生成がおこなわれる。生成室と

膜形成室の差圧により発生するガスの流れを超音速ノズルにより超音速に加速し、各々の生成室で生成させたナノ粒子を、搬送、基板上に堆積させ成膜させる。

搬送ガスとしては He を選択した。その理由は、He 雰囲気下で生成する超微粒子の粒径分布が他の不活性ガスの場合に比べ最も小さいこと、さらに他の不活性ガスと比較して音速が最も速いためである。また、超音速ノズルからの噴流は急激膨張によりガス温度が低下する。超音速ガス流の温度および流速の低下を抑制するため、超音速ノズルをヒーターにより加熱した。

膜素材 (ターゲット) を加熱蒸発させる加熱源には、波長 =532nm の Q スイッチ Nd:YAG パルスレーザー (最大出力 420mJ) を用いた。また、ターゲットに照射するレーザーは、集光レンズによりスポット径 (レーザー径) を絞り、集光レンズを可動 (Z=0mm ~ 174mm) させることでスポット径を制御した。(図 2 参照)

さらに、加熱源による差異を検討するため、タングステン電極による移行型アーク加熱 (アーク電流 10~30A, 電圧 12~25V) による成膜も試みた。

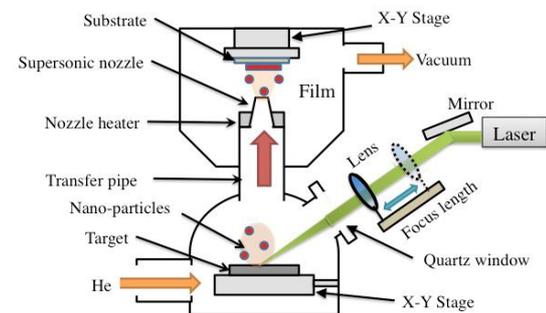


図 1 超音速フリージェット PVD 装置概略図 (Q スイッチ Nd:YAG パルスレーザー)

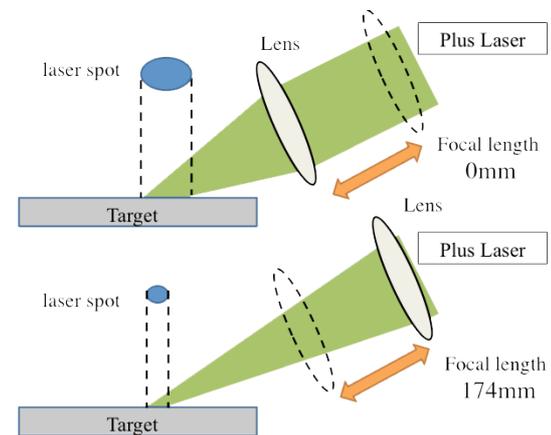


図 2 焦点距離とレーザースポット径の関係

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、ノズルスロッ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一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一次元ノズル、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、一次元ノズルについてはスロッ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、スロッ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）、スロット後ガス流の加速度を一定にしたもの（等加速度ノズル）、スロッ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ット後ガス流の加速度の関係を図3に示す。

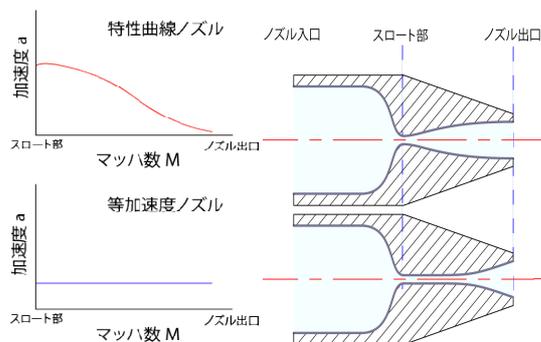


図3. 特性曲線ノズル，単調増加ノズルのスロット後のガス流の加速度とマッハ数

3.3. 成膜条件および評価方法

$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ， $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70}\text{B}_{10}$ および $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{65}\text{B}_{10}$ の3種類の組成の膜原料ターゲットを用い、基板には無酸素銅，石英ガラス，Al050 アルミニウム合金を用いた。また、ノズル加熱温度を550℃として成膜をおこなった。

成膜した試料は、SEMによる組織観察，XRDにより構造解析および Scherrer の式により結晶粒径の算出，VSMによる磁気特性評価（印加磁場 ± 2 T）をおこなった。

4. 研究成果

図4に、 $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{65}\text{B}_{10}$ ターゲット，等加速度ノズルを用いてナノ粒子生成室圧力40kPaに固定し，集光レンズ位置を $Z=0$ mm，87 mm，174 mmと変化させて成膜した試料の膜断面SEM写

真を示す。

写真より，集光レンズ位置により膜断面組織に差異があること，集光レンズ位置の増加すなわち，膜原料に照射するレーザー照射面積の減少と共に膜組織に含まれる欠陥量が増加することが観察された。

レーザーの照射面積は，レーザーフルエンスに影響し，高いレーザーフルエンスでは，膜原料のアブレーション時にターゲット表面の一部が碎け，碎けた粒子が膜中に取り込まれることにより膜中の欠陥となっていること，フルエンスの低下に伴い，ターゲットからの碎けた粒子が減少し，最も低フルエンスの条件（ $Z=0$ mm）において，膜中に欠陥の無い緻密な皮膜の形成が達成できることを明らかとした。

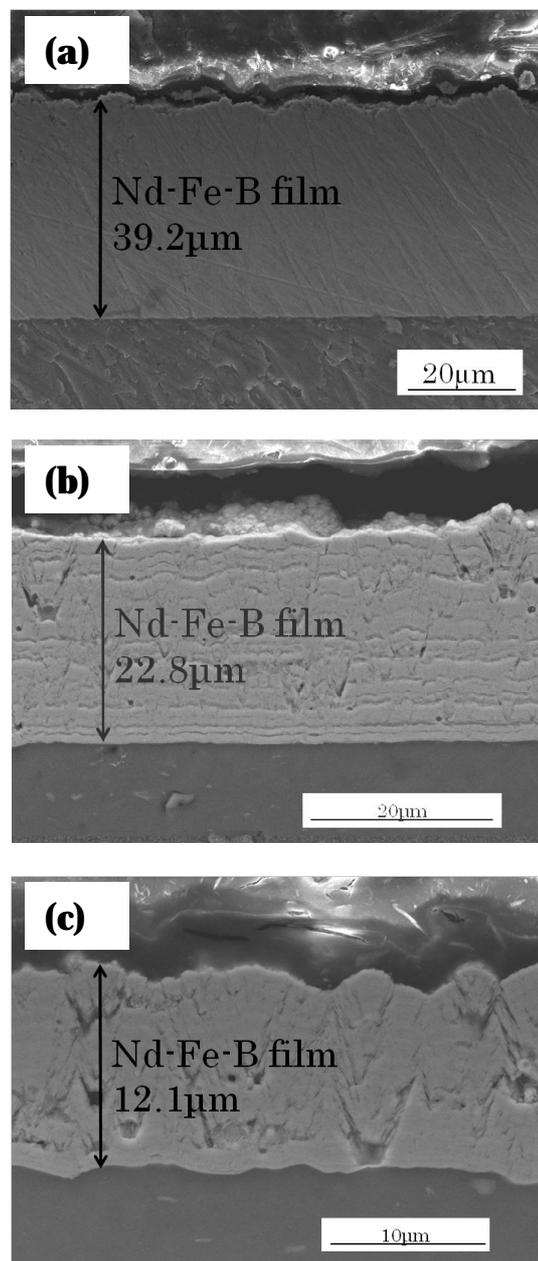


図4. NdFeB膜断面SEM写真。(a)集光レンズ位置 $Z=0$ mm，(b) $Z=87$ mm，(c) $Z=174$ mm。

各試料の膜厚からわかるように、Z=0 が最も膜厚が厚く、レーザー照射面積の低下に伴い膜厚が低下することも確認される。本結果は、蒸発量・成膜速度は、レーザーフルエンスではなく、膜原料に照射するレーザーの照射面積が支配因子であることが明らかとなった。

図 4(a)~(c)で示した膜断面の Nd 組成を SEM-EDS により分析した結果を図 5 に示す。測定は 5 点測定した。

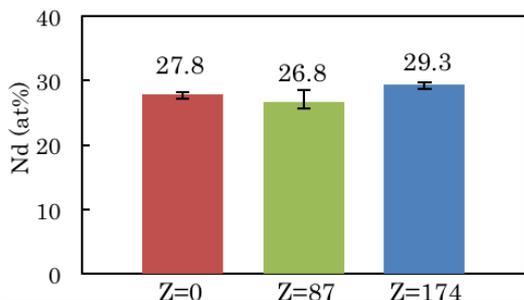


図 5. NdFeB 膜断面の Nd 組成

図 5 より、三試料共に、Nd 組成のばらつきが小さく、膜中で均一な組成となっていることが確認された。また、集光レンズ位置（レーザー照射面積）の差異による組成の変化（26.8at%~29.3at%）および膜原料ターゲット組成から膜の組成ずれも小さいことが確認された。

以上の結果は、ナノ粒子生成室圧力を変化（30kPa~90kPa）させた条件においても同様の傾向が得られた。

次に、緻密な皮膜の形成が確認された図 4(a)の成膜条件（等加速度ノズル、ナノ粒子生成室圧力 40kPa、集光レンズ位置 Z=0 mm）で、成膜時間のみ 4.2 倍にして成膜した皮膜の膜断面 SEM 写真を図 6 に示す。図 6 より、膜厚を増加させた場合においても、膜中および基板界面にき裂や欠陥の無い緻密な皮膜が形成できること、成膜時間に対応して膜厚が増加していることから成膜速度が一定であることが明らかとなった。

また、XRD より本法による皮膜は多結晶性を呈していること、Scherrer の式より算出される結晶粒径は膜厚に関係無く、30nm 以下のナノ結晶組織であることが確認された。

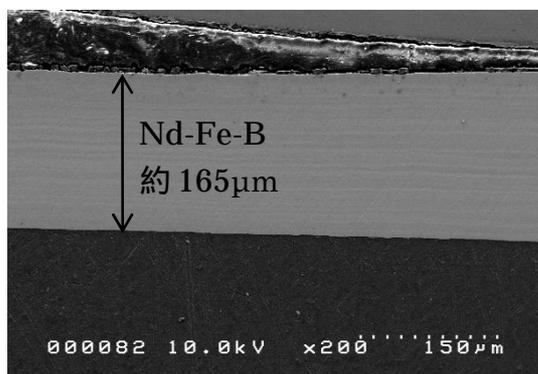


図 6. NdFeB 厚膜の断面 SEM 写真

集光レンズ位置を Z=0 mm とし、ナノ粒子生成室圧力を 40kPa および 80kPa として成膜した NdFeB 膜の VSM による磁気特性評価結果を図 7 に示す。

図よりナノ粒子生成室圧力を 40 kPa として成膜した試料の保磁力が 154 kA/m、80 kPa とした試料が 150 kA/m と顕著な差異は確認されず、両試料共に保磁力が 150 kA/m 以上であることが明らかとなった。

また、両試料共に飽和磁束密度および残留磁束密度も顕著な差異は確認されなかった。

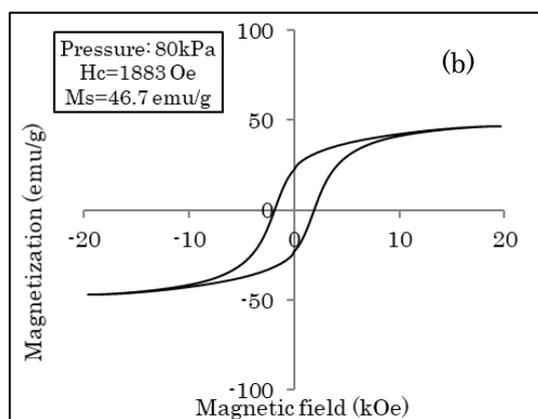
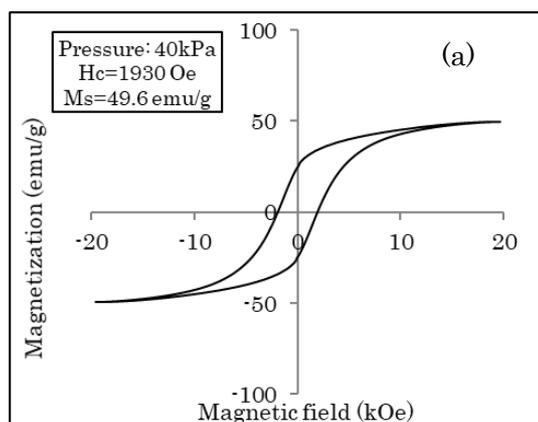


図 4. NdFeB 膜の M-H ヒステリシス。(a)ナノ粒子生成室圧力 40 kPa, (b)80 kPa

本研究は、超音速フリージェット PVD により NdFeB 磁性膜の形成を試み、成膜条件が及ぼす膜組織・膜構造および磁気特性への影響を評価検討した結果、以下の知見が得られた。(1)本法によりナノ結晶 NdFeB 厚膜の形成に成功した。結晶粒径 30 nm 以下のナノ結晶組織を呈する膜厚約 165 μm の厚膜の形成を達成した。

(2) 膜原料に照射するレーザーの照射面積が膜中の欠陥量および成膜速度の支配因子となっていることを明らかとし、成膜条件の最適化により欠陥の無い緻密な NdFeB 膜の形成に成功した。

(3) 本法により保磁力 154 kA/m を有する NdFeB 膜の成膜を達成した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

K. Shimagami, S. Matsunaga, A. Yumoto, T. Ito and Y. Yamabe-Mitarai: Solid Solution Hardening and Precipitation Hardening of 2-Ti3Al in Ti-Al-Nb Alloys, Mater. Trans. Vol.58, No.10(2017), pp.1404-1410. [doi:10.2320/matertrans.MA W201707], 査読有

M. Gizynski, S. Miyazaki, J. Sienkiewicz, S. Kuroda, H. Araki, H. Murakami, Z. Pakiel, A. Yumoto: Formation and subsequent phase evolution of metastable Ti-Al alloy coatings by kinetic spraying of gas atomized powders, Surf. Coat. Technol., Vol.315, pp.240-249. 査読有

小林竜馬, 湯本敦史, 阿相英孝, 鷹野一朗: CoFeNi 磁性膜の交流軟磁気特性に対する電流パルスリバース印加の効果, 表面技術第67巻第11号(2016), pp.607-613. 査読有

〔学会発表〕(計47件)

田中勇音, 湯本敦史: 熱処理による Nd-Cu キャップ層の Nd-Fe-B 厚膜への影響, 表面技術協会第137回講演大会 2018年3月12日, (P-75)

湯本敦史: 新規厚膜形成技術超音速フリージェット PVD, 日本学術会議 若手アカデミー 若手科学者ネットワーク分科会 第2回若手科学者サミット, 日本学術会議 講堂(東京乃木坂), 2017年6月2日

山本将大, 湯本敦史: 超音速フリージェット PVD による Fe 基軟磁性膜の磁気特性, 日本溶射学会第102回(2015年度秋季)全国講演大会, 機械振興会館(東京)2015年11月12~13日(12日), pp.23-24(No.109)

〔図書〕(計1件)

沖幸男, 上野和夫監修(分担湯本敦史), 一社日本溶射学会, 溶射工学便覧(改訂版), 15.5.1 超音速フリージェット PVD, 2017年9月1日改訂版発行, ISBN:978-4-9903127-3-2, pp.961-963.

〔産業財産権〕

出願状況(計9件)

名称: YF3 成膜体の製造方法
発明者: 湯本敦史, 武井美緒奈
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2018-007116 号
出願年月日: 2018年1月19日
国内外の別: 国内

名称: 超音速フリージェット物理蒸着装置で用いる超音速ノズル、超音速フリージェット物理蒸着装置で用いる超音速ノズルの製造

方法、超音速フリージェット物理蒸着装置で用いる超音速ノズルの設計方法及びコンピュータプログラム

発明者: 湯本敦史

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2017-036799 号

出願年月日: 2017年2月28日

国内外の別: 国内

取得状況(計3件)

名称: 連続成膜装置および連続成膜方法

発明者: 麻田敬雄, 竹内順一, 井戸隆太, 湯本敦史

権利者: 田中貴金属工業株式会社

種類: 特許

番号: 特許 6068095

取得年月日: 2017年1月25日

国内外の別: 国内

名称: 多結晶シリコン膜の形成方法、多結晶シリコン膜の形成装置及び多結晶シリコン膜が形成された基板

発明者: 湯本敦史, 丹羽直毅, 古村雄二

権利者: 田中貴金属工業株式会社

種類: 特許

番号: 特許 5736102

取得年月日: 2015年6月17日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯本 敦史 (YUMOTO, Atsushi)

芝浦工業大学・工学部材料工学科・教授

研究者番号: 20383987