窒化プラズマ処理による窒化鉄箔に及ぼす CO<sub>2</sub>の影響

日大生産工	(院)	○村田	利明
日大生産工	新妻	清純・蒔田	鐵夫

#### 1.はじめに

高性能な磁石材料には,希少なレアアースが 多く含まれている.レアアースは現在,産出国が 偏在しており,特に近年の産出量の 95%以上を 中国が担っている.結果,資源リスクは年々高ま っており,レアアースレス材料への注目が高ま っている.

窒化鉄は現在注目されているレアアースレス 磁石材料の一つであり,1972年,東北大学の T.K.Kim氏と高橋實博士らによって提唱された. 高橋博士らは,真空蒸着法で作製した窒化鉄薄 膜の  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>が純鉄を上回る高飽和磁化値を 有することを報告<sup>1)2)</sup>した.しかし,実験データの 再現性に乏しく,安定した生成は行えなかった.

この原因として,生成された薄膜が 50[nm]と 非常に薄いこと,成膜時の真空度が比較的低か ったことから、高飽和磁化値を持つ窒化鉄の生 成には,何らかの不純物が影響を与えているこ とが挙げられる.これらの不純物は,空気中に含 まれている二酸化炭素や酸素,油拡散ポンプに 使用されているオイルに含まれる炭素などが考 えられる.

そこで本研究では,窒化プラズマ照射法を用 いた窒化鉄箔の生成に及ぼす CO<sub>2</sub>の影響を,得 られた試料の結晶構造の観点から比較,検討し た.

# 2.実験方法

#### 2.1 窒素プラズマ処理条件

供試料として,純度 99.99[%],飽和磁化値 2.74×10<sup>4</sup>[Wb·m/kg],および厚さ 25[µm]の多結晶 鉄箔を用いた.

窒化処理装置の概略図を図.1 に示す.窒化処 理条件として,チャンバー内の圧力を 1.0×10<sup>-3</sup>[Pa]以下まで高真空排気した後,箔表面 処理温度を 493~773[K]とし, N<sub>2</sub>+5%CO<sub>2</sub> ガスを 導入し, ガス圧を 8.0[Pa],窒化処理時間を 60[s] 間とし,プラズマ照射後液体窒素での急冷処理 を施した.



#### 2.2 物性評価方法

結晶解析には Cu-K<sub>a</sub>(波長  $\lambda$ =0.154nm)線を線 源とするX線回折装置(XRD), 重量の測定には マイクロ天秤,磁気特性には振動試料型磁力計 (VSM)をそれぞれ用いた.

#### 3.実験結果

### 3.1 X 線回折による結晶構造解析

処理温度を 493~673[K]とし窒化処理を施し 得られた試料の X 線回折図形を図.2 に示す. 全ての処理温度において,20=44.6[deg.]付近に α-Fe(110),20=65.01[deg.]付近にα-Fe(200), 20=82.3[deg.]付近にα-Fe(211)がそれぞれ認めら れた.また,673[K]においてピーク強度は小さい が,20=30.2[deg.]付近にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(220),20=35.6 [deg.]付近にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(311),20=43.3[deg.]付近に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(400),20=57.3[deg.]付近にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(511), 20=62.9[deg.]付近にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(440)がそれぞれ認め られた.本処理条件の範囲においては,顕著な窒

Effect of CO<sub>2</sub> on Iron Nitride Foils Irradiated with Nitrogen Plasma. Toshiaki MURATA, Kiyozumi NIIZUMA and Tetsuo MAKITA

### 化物の回折線は認められなかった.



## 図 2.X線回折図形 (493~673[K])

処理温度を 693~773[K]とし窒化処理を施し 得られた試料の X 線回折図形を図.3 に示す. 全ての処理温度において, 20=36.0[deg.]付近に FeO(111), 20=41.2[deg.]付近に FeO(200), 20=44.6[deg.]付近に α-Fe(110), 20=60.8[deg.]付 近に FeO(220),20=65.01[deg.]付近に α-Fe(200), 20=72.7[deg.]付近に FeO(311), 20=76.6[deg.]付近 に FeO(222),20=82.3[deg.]付近に α-Fe(211)がそ れぞれ認められた.また,処理温度の増加に伴い, 酸化鉄 FeO の回折強度が増加する傾向が確認 された.しかしながら,窒化物の回折線は認めら れなかった.



図 3.X線回折図形 (693~773[K])

以上のことから,CO<sub>2</sub> ガスに含まれる酸素に より,酸化鉄を形成することが分かった.ま た,CO<sub>2</sub>の混合割合は 5[%]であるにもかかわら ず,N<sub>2</sub>より優先して鉄と反応することが分かっ た.処理温度の増加に伴い,酸化鉄 FeOのX線回 折強度の増加が認められることから,FeOの生 成割合も増加したと考えられる.

## 5.まとめ

 $N_{2}+5\%CO_{2}$  ガスを用いた,窒化プラズマ照射 法により,処理温度を  $493 \sim 773$ [K]まで変化さ せた時の結晶構造,磁化特性を評価し, $CO_{2}$ が窒 化鉄箔に及ぼす影響を検討した.本実験結果を まとめると以下の通りである.

- 処理温度 493~673[K]において,673[K]ではそ れぞれ 20=30.2[deg.]付近に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(220), 20=35.6[deg.]付近に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(311), 20=43.3 [deg.]付近に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(400), 20=57.3[deg.] 付近に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(511), 20=62.9[deg.]付近に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(440)が認められたが,顕著な変化は 認められなかった.また,窒化鉄のピーク は確認できなかった.
- 処理温度を 693~773[K]において 20=36.0 [deg.]付近に FeO(111), 20=41.2[deg.]付近に FeO(200),20=60.8[deg.]付近に FeO(220), 20=72.7[deg.]付近に FeO(311), 20=76.6[deg.] 付近に FeO(222)がそれぞれ認められた.また, 処理温度の増加にしたがって FeO の回折強 度が増加傾向を示した.しかし,窒化鉄の回折 線は確認できなかった.

## 参考文献

- T.K.Kim and M.Takahashi : Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment, Appl. Phys Lett, 20,492(1972)
- 高橋實:「高飽和磁気モーメント Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>磁性体の発見-発見までの経緯と将来の展望-」 固体物理,7,(1972),483
- 3)中島健介,岡本祥一:「窒素イオン注入によって作製した Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>薄膜の構造と磁性」
  日本応用磁気学会誌.18,(1990).271