

窒素/水素混合プラズマ照射によるパーメンジュールの構造変化

日大生産工 (院) ○萩原 涼

日大生産工 矢澤翔大, 新妻清純

1. はじめに

電子部品の小型化や高出力化のため高周波で使用可能な磁性材料が求められているが、その代表的な磁性体は酸化物であるフェライトであり、飽和磁束密度が低い。そのため飽和磁束密度が高い磁性材料が求められている。

窒化鉄は窒素濃度によりいくつかの異なる結晶構造をとることが知られており、面心立方格子構造を持つ γ' - Fe_4N 、六方最密格子構造である ε - Fe_xN ($2 \leq x \leq 3$)は強磁性を示すことも知られている。このような窒化鉄の中で東北大学の高橋博士らは抵抗加熱による真空蒸着を用いて作製した α -FeとFe系窒化物である α'' - Fe_{16}N_2 の二相からなる窒化鉄薄膜が高飽和磁化値を有することを報告した。

α'' - Fe_{16}N_2 は立方晶である α -Feの結晶格子間へ窒素原子が侵入することにより、結晶格子が一軸に伸張した正方晶系である体心正方 (Body Centered Tetragonal : bct) 構造をとり、高飽和磁化特性を有する優れた磁性材料として期待され、研究がされてきた。生成過程は鉄を窒化する際に、高温状態で γ -オーステナイトが生成される。このとき、急冷することで α' -マルテンサイトを生成することができ、さらに規則化熱処理をすると α'' - Fe_{16}N_2 が生成できる。

パーメンジュール (FeCo 合金) とは鉄とコバルトを 1:1 で混ぜた合金であり、磁性材料の中で、軟質磁性材料に分類され、飽和磁束密度が最も大きい特性を示すことが知られている。

第一原理計算によると、FeCo 合金は結晶 a 軸と c 軸の軸比が 1.20~1.25 の bct 構造をとることで高飽和磁化と高い結晶磁気異方性が発現し、Nb-Fe-B 系磁石を超えるというシミュレーション結果が報告されている。

これらのことから鉄が含まれているパーメンジュールの結晶格子間に窒素を混入し、結晶構造を立方晶系から正方晶系に変化させることで、さらに高い性能を持つ磁性材料を作製できないかと考えた。

当研究室ではパーメンジュール箔をプラズマ照射による窒化を行い、結晶構造と磁気特性について検討を行い、直流プラズマ装置によるプラズマ照射を行うことで γ -オーステナイトの生成が出来た。しかし、処理時間と処理電流を一定にし、プラズマ照射を行ったが、同条件でも試料表面温度に差が出ていた。また、120 min と長時間のプラズマ処理のため試料が破損し、再現性が低かった。処理電流 0.5 A 以上のときに γ -オーステナイトの生成が確認されており、 γ -オーステナイトの回折ピークが大きく確認できた処理電流 0.7 A 一定とし、試料表面温度による結晶構造の変化を確認するため、試料表面温度が条件で定めた温度に達したときにプラズマ処理を終了し、チャンバー内に窒素ガスを流し込むことで急冷し、その後規則化熱処理を行った。

本研究ではプラズマ処理後に規則化熱処理をすることで結晶構造を立方晶系から正方晶系に変化させることを目的として行い、試料表面温度に対する結晶構造と磁気特性について検討を行った。

2. 実験方法および物性評価方法

ガス導入管を兼ねたアノードには Cu 管を用い、カソード-アノード間距離は 50 mm とし、真空装置として真空槽を用いた。真空排気において 8.0 Pa 以下までの低真空排気には油回転ポンプを、それ以降 1.0×10^{-4} Pa までの高真空排気では油拡散ポンプをそれぞれ用いてチャンバー内を高真空排気した後、プラズマ照射を行った。試料を作製するために縦 7 mm、横 6 mm、厚さ 100 μm のパーメンジュール箔を用いた。

前処理として真空加熱炉により 800 °Cを一定として 60 min の熱処理を行った。その後、Ar 雰囲気によるプラズマ照射によりパーメンジュール箔の表面の酸化膜の除去を行った後に、N₂ + H₂ガスを用いたプラズマ照射によるパーメンジュール箔の窒化を行った。その後、真空加熱炉により 150 °C一定として 3600 min の規則化熱処理を行った。

当研究室では、プラズマ照射における処理電流が大きくなるにつれ、試料表面温度も上昇する関係になっていることがわかっているが、プラズマ照射時間によって試料表面温度が刻々と変化することと試料表面温度よりも電流の方が制御し易いため、試料表面温度ではなく処理電流を変化させた結果、処理電流 0.5 A 以上でγ-オーステナイトが確認できた。しかし、処理時間と処理電流を一定にしてプラズマ照射したとき、試料表面温度は約 50 °C ~100 °C の差がある。そのため、処理時間によって試料表面温度は刻々と変化するため、試料表面温度を一定に保つことは困難だが、例えば試料表面温度が 300 °C になったときにプラズマ照射を終了することで 300 °C のときの変化を確認することができるのではないかと考えた。

これらのことから、窒素プラズマ照射は当研究室でγ-オーステナイトの回折ピークが大きく確認できた処理電流 0.7 A 一定とし、試料表面温度が条件で定めた試料表面温度に達したときに処理を終了とした。処理条件を Table 1 に示す。

Table 1 Plasma irradiation conditions 1.

Temperature[°C]	165~388	350~420
Electric current[A]	0.3	0.7
Electric power[W]	90~113	262~362
Gas pressure[Pa]	8.0	8.0
Treatment time[min]	30	2~23
The type of gas	Ar	N ₂ +30%H ₂

実験 2 ではガス比率による変化を確認するため、N₂ + 10~50%H₂ガスを用いたプラズマ照射では、処理電流 0.75 A 一定とし、それぞれのガス比率のときに試料温度が 270 °C~290 °C に達したときに処理を終了した。処理条件を Table 2 に示す。

試料の評価方法として、結晶構造解析に X 線回折

装置(XRD)を用いて結晶構造と格子定数の解析を行った。磁気特性の測定には振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定を行った。

X 線回折図形は、処理後の回折強度が低いいため、変化が分かりやすいように 60 °~70 °をピックアップして示す。

Table 2 Plasma irradiation conditions 2.

Temperature[°C]	147~258	270~290
Electric current[A]	0.3	0.75
Electric power[W]	97~108	272~308
Gas pressure[Pa]	8.0	8.0
Treatment time[min]	30	2~10
The type of gas	Ar	N ₂ +10~50%H ₂

3. 実験結果

3.1 X 線回折図形の試料表面温度依存性

Fig.1 の試料表面温度に対する結晶構造の変化より、未処理のパーメンジュールは α-Fe と同じ bcc 構造の結晶構造を持つことが確認できた。同様に熱処理後のパーメンジュールも bcc 構造の結晶構造であることが確認できた。

窒化処理時の試料表面温度が 350 °C~400 °C のときは回折ピークがブロードになり、2 つの回折ピークが重なっている結晶構造が確認できた。これは、窒素が格子間にランダムに混入し微細化したものと考えられる。窒化処理時の試料表面温度が 420 °C のときは回折ピークが熱処理をした回折ピークと類似しているため、プラズマが強くパーメンジュールの表面が削れ、格子間に窒素が混入されなかったと考えられる。

規則化熱処理による変化が確認できたのは窒化処理時の試料表面温度が 390 °C のときに確認できた。試料表面温度が 390 °C 以外では特に変化は確認できなかった。

試料表面温度 390 °C では、規則化熱処理前は $2\theta = 65.53^\circ$ に回折ピークが確認できたが、規則化熱処理後は $2\theta = 62.60^\circ, 65.02^\circ$ に回折ピークが確認できた。これは、bcc 構造にランダムに混入していた窒素が規則化熱処理により c 軸に混入し正方晶系の bct 構造になったと考えられる。

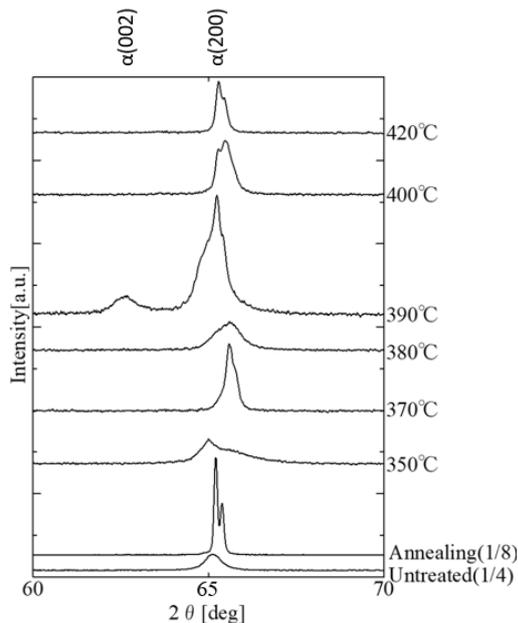


Fig.1 X-ray diffraction patterns dependence on Sample surface temperatures (After Ordering).

3.2 各処理による格子定数の変化

Fig.2 は窒化処理時の試料表面温度が 390 °Cのときのパーメンジュールを未処理、熱処理、プラズマ処理をしたパーメンジュールを規則化熱処理する前、規則化熱処理した後の回折図形を示した。回折図形に示した $\alpha(002)$ 、 $\alpha(200)$ の回折ピークにより、格子定数の測定を行った。

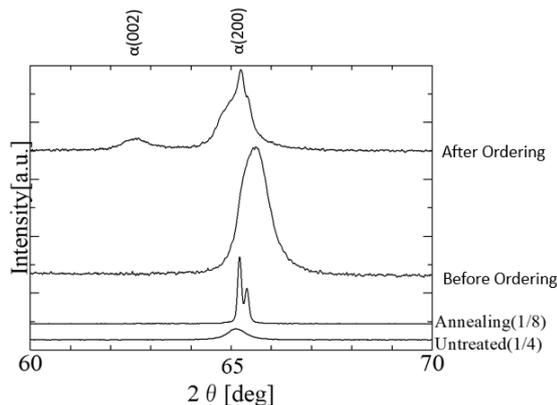


Fig.2 Comparison X-ray diffraction patterns of before ordering and after ordering at sample surface temperature for 390 °C.

未処理のパーメンジュールの格子定数は、 $a=b=c$ 軸共に 2.8561 Å となり、熱処理後のパーメンジュールの格子定数は、 $a=b=c$ 軸共に 2.8593 Å となった。プラズマ照射したパーメンジュールを規則化熱処理する前では、 $a=b=c$ 軸共に 2.8461 Å となった。規

則化熱処理した後では、 $a=b$ 軸は共に 2.8683 Å、 c 軸は 2.9899 Å となり一軸方向に伸びていることが確認できた。規則化熱処理後では軸比 c/a は 1.0423 となり、正方晶系となっている。

規則化熱処理をする前の状態でマルテンサイト変態しており、規則化熱処理を行うことで、はっきりと結晶構造が bcc 構造から正方晶系の bct 構造に変化したと考えられる。

3.3 磁気特性の試料表面温度依存性

窒化処理温度に対する飽和磁化値の比較では、未処理と熱処理後のパーメンジュールの飽和磁化値は理論値の 220 emu/g と一致している。プラズマ照射したパーメンジュールを規則化熱処理した後の飽和磁化値は、VSM の許容誤差範囲内 ($\pm 4\%$) に入っており、変化が確認できなかった。

窒化処理温度に対する保磁力の比較では、未処理のパーメンジュールの保磁力は 33 Oe となっており、熱処理後のパーメンジュールは理論値の 2.0 Oe に近い 4.4 Oe を示した。これは、箔を生成するための圧延加工により応力が加わっていたが、熱処理により応力が緩和したと考えられる。

プラズマ照射したパーメンジュールを規則化熱処理した後の保磁力は、試料表面温度が上昇すると保磁力も上昇しているように見える。結晶構造に変化がみられた試料表面温度 390 °Cのときは、理論値よりも低い 1.3 Oe を示した。

3.4 窒素/水素混合ガスの比率による結晶構造

Fig.3 より、窒化処理時のガス比が $N_2 + 10\%H_2$ のとき、試料温度を変化させたときの結晶構造は、未処理と比較すると、回折ピークがブロードになっているが、あまり変化は確認できなかった。

Fig.4 より、窒化処理時のガス比が $N_2 + 30\%H_2$ のとき、試料温度を変化させたときの結晶構造は、未処理と比較すると、回折ピークがブロードになり、2つの回折ピークが重なっているように確認できた。これは、窒素が格子間にランダムに混入し微細化したものと考えられる。試料温度が高い方がよりブロードになっているため、微細化していると考えられる。

Fig.5 より、窒化処理時のガス比が $N_2 + 50\%H_2$ のとき、試料温度を変化させたときの結晶構造は、未処理と比較すると、回折ピークがブロードになり、2つの回折ピークが重なっているように確認できる。これは、窒素が格子間にランダムに混入し微細化したものと考えられる。試料温度が270℃のとき、2つのピークは他の試料温度のときの回折ピークよりも離れている。試料温度が280℃と290℃のとき、2つのピークはほぼ重なっている。これは、試料温度が270℃のときは窒素が格子間にランダムに混入し微細化した、試料温度が280℃と290℃のときは、プラズマが強く試料表面が削れ、格子間に窒素があまり混入されなかったと考えられる。

3.5 窒素/水素混合ガスの比率による磁気特性

ガス比率の変化に対する飽和磁化値の比較では、未処理と熱処理後のパーメンジュールの飽和磁化値は理論値の220 emu/gと一致している。同プラズマ照射したパーメンジュールを規則化熱処理した後の飽和磁化値も、VSMの許容誤差範囲内(±4%)に入っており、ガス比率の変化に関わらず、変化が確認できなかった。

ガス比率の変化による保磁力の変化では、未処理のパーメンジュールの保磁力は33 Oeとなっており、熱処理後のパーメンジュールは理論値の2.0 Oeに近い4.4 Oeを示した。窒化処理時のガス比が $N_2 + 10\%H_2$ のとき、8.6~11.4 Oeを示した。ガス比が $N_2 + 30\%H_2$ と $N_2 + 50\%H_2$ では、熱処理後の値より小さくなることが確認できた。

4. まとめ

本研究ではプラズマ照射によってパーメンジュールの結晶構造が窒化処理時の試料表面温度に影響されることが分かり、390℃のときに立方晶系から正方晶系への変化が確認できた。

今後の課題として、本研究では、結晶構造が正方晶系に変化させることができ、格子定数の軸比 c/a が1.04となったが、軸比がより大きくなる条件を模索していく必要がある。

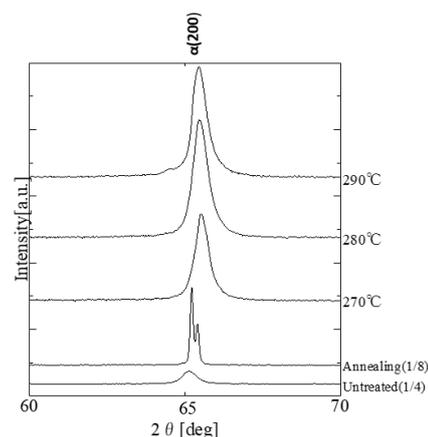


Fig.3 X-ray diffraction patterns dependence on Sample surface temperatures. ($N_2 + 10\%H_2$)

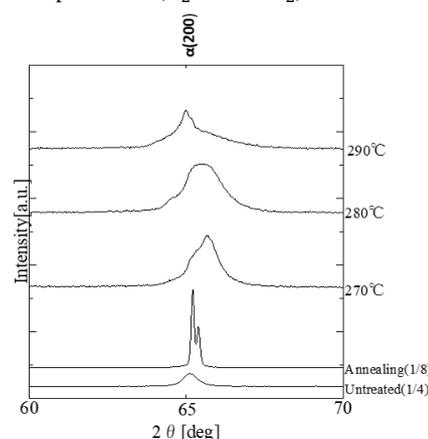


Fig.4 X-ray diffraction patterns dependence on Sample surface temperatures. ($N_2 + 30\%H_2$)

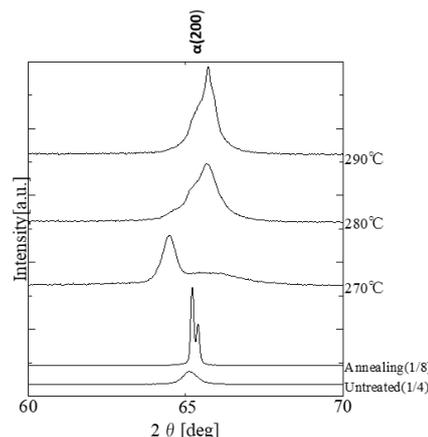


Fig.5 X-ray diffraction patterns dependence on Sample surface temperatures. ($N_2 + 50\%H_2$)

参考文献

- 1) 高橋 實: 窒素雰囲気中で蒸着した Fe 膜の磁性-超高モーメント磁性体-. 固体物理, 7 (1972) 483-495
- 2) T.K.Kim and M.Takahashi: Appl.phys. Lett., 20 (1972) 492