

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01F 10/14 (2006.01)

H01F 1/053 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580008928.3

[43] 公开日 2007年4月25日

[11] 公开号 CN 1954395A

[22] 申请日 2005.3.23

[21] 申请号 200580008928.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.23 [33] JP [31] 085806/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/005183 2005.3.23

[87] 国际公布 WO2005/091315 日 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.19

[71] 申请人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本国埼玉县

共同申请人 株式会社新王磁材

并木精密宝石株式会社

[72] 发明人 铃木俊治 町田宪一 坂口英二

中村一也

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

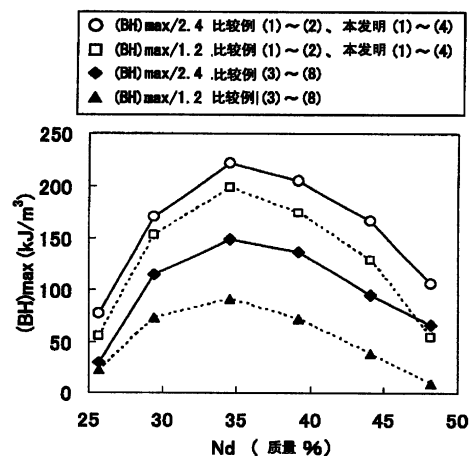
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

R-Fe-B 系薄膜磁铁及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供了一种 R-Fe-B 系薄膜磁铁，在物理成膜的含有 28-45 质量%的 R 元素(其中，R 是镧系稀土元素中的 1 种或 2 种以上)的 R-Fe-B 系合金中，具有晶粒直径 0.5-30 μm 的 R₂Fe₁₄B 晶体和在该晶体边界处富集 R 元素的晶界相的复合组织。该薄膜磁铁的磁化性提高。在物理成膜过程中和/或随后的热处理中，通过加热至 700-1200℃，进行晶粒生长和形成富集 R 元素的晶界相，由此，可以制造上述 R-Fe-B 系薄膜磁铁。



1.R-Fe-B系薄膜磁铁，其特征在于，在物理成膜的含有28-45质量%的R元素(其中，R是镧系稀土元素中的1种或2种以上)的R-Fe-B系合金中，具有晶粒直径0.5-30 μm 的 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体和在该晶体边界处富集R元素的晶界相的复合组织。

2.权利要求1所述的R-Fe-B系薄膜磁铁，其特征在于，作为 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的易磁化轴的C轴是无取向的，或者相对于膜面是大致垂直取向的。

3.权利要求1或2所述的R-Fe-B系薄膜磁铁，其特征在于，膜厚是0.2-400 μm 。

4.权利要求1-3中任一项所述的R-Fe-B系薄膜磁铁的制造方法，其特征在于，在R-Fe-B系合金的物理成膜过程中和/或随后的热处理中，通过加热至700-1200 $^{\circ}\text{C}$ ，进行晶粒生长和形成富集R元素的晶界相。

R-Fe-B 系薄膜磁铁及其制造方法

技术领域

本发明是关于适合用于微型机械、传感器以及小型医疗·信息装置的高性能薄膜磁铁及其制造方法。

背景技术

以 Nd 作为主要稀土元素 R 的 Nd-Fe-B 系稀土类烧结磁铁具有高的磁性能,被用于 VCM(音圈电动机)及 MRI(磁断层摄影装置)等各种领域中。这些磁铁的大小,每一边是几 mm 至几十 mm,但是,移动电话用的振动电动机需要外径 3mm 以下的圆筒形状的磁铁,在微型机械和传感器领域中要求使用更小的磁铁。例如,厚度 1mm 以下的平板形的磁铁需要预先由大的烧结体块经过切割和研磨等工序才能制成,由于磁铁强度和生产率等问题,难以得到 0.5mm 以下的磁铁。

另一方面,最近有报导指出,采用溅射或激光沉积等物理成膜方法可以制造微小尺寸的薄膜磁铁,其磁性能中最大能积达到 $200\text{kJ}/\text{m}^3$ 以上(例如参见非专利文献 1 和专利文献 1)。采用这些制造方法,在真空或减压的环境空间中将磁铁合金成分沉积在基板或轴上,然后进行热处理,通过适当控制各种条件,可以得到 $200\text{kJ}/\text{m}^3$ 左右的高性能薄膜,其制造工艺比烧结法要简单。

作为一般的例子,在平板或轴等基材上成膜的薄膜磁铁,其厚度大多是几 μm 至几十 μm ,相当于平板的四边或轴的直径的几十分之一至百分之一。相对于平板面或轴的周面在垂直方向上将

该薄膜磁化时，退磁场变得非常大，无法进行充分的磁化，因而难以发挥薄膜磁铁固有的磁性能。人们已经知道，退磁场的大小一般取决于磁铁的磁化方向与其直角方向的尺寸比例，磁化方向(膜厚方向)的尺寸越小，退磁场就越大。

另一方面，从与上述尺寸比例的问题不同的角度考虑，只要能制造容易磁化的磁铁材料，就能够容易发挥薄膜磁铁的性能，这对于各种应用器件的制作是十分有益。以往的 Nd-Fe-B 系薄膜磁铁一般采用下面所述的方法制备，即，使构成磁铁的成分以原子或离子的状态沉积到基材上，然后通过热处理生成相当于单磁畴粒径的不到 $0.3\mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒(参见专利文献 2 和 3)。

此时，通常惯用的方法是将晶粒抑制成为较小，从而得到所希望的磁性能(例如参见专利文献 4)，但是现有的文献基本上都没有讨论晶粒与磁化性的关系。另外，当晶粒长大到 $0.3\mu\text{m}$ 以上时，各晶粒内形成多磁畴结构，矫顽力降低。

作为磁化性好坏的参考，图 1(a)中示出一般烧结磁铁的初始磁化曲线和去磁曲线，图 1(b)中示出以往实例的薄膜磁铁的初始磁化曲线和去磁曲线。由图 1(a)很明显可以看出，烧结磁铁在施加磁场时，其磁化急剧升高，即使在 0.4MA/m 的低磁场下仍显示出足够高的磁性能。

另一方面，在图 1(b)的以往实例的薄膜磁铁的场合，磁化从原点开始缓慢增加，在 1.2MA/m 的磁场下仍未观察到饱和倾向。据推测这种磁化性的不同是由于烧结磁铁具有生核型矫顽力机构，而以往实例的薄膜磁铁则具有单磁畴颗粒型的矫顽力产生机构。

非专利文献 1: 日本应用磁学会志，27 卷，10 号，1007 页，2003 年

- 专利文献 1: 特开平 8-83713 号公报
专利文献 2: 特开平 11-288812 号公报
专利文献 3: 特开 2001-217124 号公报
专利文献 4: 特开 2001-274016 号公报

发明内容

本发明的任务是提高薄膜磁铁的磁化性。

为了提高薄膜磁铁的磁化性, 本发明人对磁铁的组成和晶体组织反复进行了深入的研究, 结果成功地制造出与烧结磁铁同样具有生核型矫顽力机构的薄膜磁铁。

即, 本发明是:

(1)R-Fe-B 系薄膜磁铁, 其特征在于, 在物理成膜的含有 28-45 质量%的 R 元素(其中, R 是镧系稀土元素中的 1 种或 2 种以上)的 R-Fe-B 系合金中, 具有晶粒直径 0.5-30 μm 的 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体和在该晶体边界处富集 R 元素的晶界相的复合组织。

(2)上述(1)的 R-Fe-B 系薄膜磁铁, 其特征在于, 作为 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的易磁化轴的 C 轴是无取向的, 或者相对于膜面是大致垂直取向的。

(3)上述(1)或(2)的 R-Fe-B 系薄膜磁铁, 其特征在于, 膜厚是 0.2-400 μm 。

(4)上述(1)-(3)中任一项所述的 R-Fe-B 系薄膜磁铁的制造方法, 其特征在于, 在 R-Fe-B 系合金的物理成膜过程中和/或随后的热处理中, 通过加热至 700-1200 $^{\circ}\text{C}$, 进行晶粒生长和形成富集 R 元素的晶界相。

在 Nd-Fe-B 系薄膜磁铁的晶体组织基本上是由 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体构成并且其晶粒直径不到相当于 0.3 μm 的单磁畴粒径的场合, 即

使施加磁场，各晶粒的磁化方向也会相对于磁场的大小缓慢地旋转，因而，如同在图 1(b)的以往实例的薄膜磁铁的初始磁化曲线中所看到的那样，很难实现充分的磁化。另外，由于薄膜磁铁大多用于微小的器件，在实际操作时在微小的部位上施加大的磁场十分困难。

另一方面，本发明的磁铁其晶体组织是由比单磁畴粒径大的 $R_2Fe_{14}B$ 晶体和在该晶体边界富集 R 元素的晶界相的复合组织构成，在这种情况下施加磁场时，如同由后面的图 3 的本发明试样(2)的初始磁化曲线推测的那样，在各晶粒内存在的许多个磁畴，撤除了邻接的磁畴壁，在小磁场下一起指向磁场的方向，可以进行与烧结磁铁类似的充分磁化。据推测这种磁化性的难易是由于，以往实例的薄膜磁铁具有单磁畴粒子型的矫顽力产生机构，而本发明的薄膜磁铁则具有生核型的矫顽力产生机构。

附图说明

图 1 是烧结磁铁(a)和以往实例的薄膜磁铁(b)的初始磁化曲线和去磁曲线。

图 2 是本发明试样和比较例试样的 Nd 量与(BH)max 的关系图。

图 3 是本发明试样(2)和比较例试样(4)的初始磁化曲线和去磁曲线。

图 4 是本发明试样和比较例试样的晶粒直径与(BH)max 的关系图。

图 5 是本发明试样和比较例试样的膜厚与(BH)max 的关系图。

图 6 是本发明试样(17)和比较例试样(13)的磁场与(BH)max 的关系图。

具体实施方式

合金系·晶体组织

如果用 R 表示稀土元素，作为本发明对象的薄膜磁铁由 R-Fe-B 系合金构成，通常使用 Nd-Fe-B 系合金。在实际制造合金时，为了提高薄膜磁铁的矫顽力，作为 R 元素，除了 Nd 之外还要添加 Pr、Dy、Tb 等以及廉价的 Ce 等。另外，为了适当控制成膜的合金的结晶化温度和晶粒大小，往往要添加 Ti、V、Mo、Cu 等各种过渡金属元素以及 P、Si、Al 等，或者，为了提高耐腐蚀性，通常要添加 Co、Pd、Pt 等各种过渡金属元素。

为了形成 $R_2Fe_{14}B$ 晶体与富集 R 元素的晶界相的复合组织，合金中的 Nd、Pr、Dy、Tb 等稀土元素 R 的总量必须是 28 - 45 质量%，优选的是 32 - 40 质量%。即，合金中的 R 元素含量必须比 $R_2Fe_{14}B$ 组成要多。据推测，富集 R 元素的晶界相，是与含有 50 质量%以上 R 元素并含有少量 Fe 及其它添加成分的 RO_2 或 R_2O_3 型氧化物类似的相。

在以 Nd 作为 R 元素的代表例的 $Nd_2Fe_{14}B$ 的化学计量组成中，Nd 的量是 26.7 质量%，为了少量共存富集 Nd 的晶界相，合金中的 R 元素至少必须是 28 质量%。另一方面，R 元素的含量增多时，合金中的晶界相的比例增加，矫顽力提高，但 $Nd_2Fe_{14}B$ 系晶体的比例下降，磁化的减少显著，不能获得高的磁性能，因而其含量必须在 45 质量%以下。

关于合金内部的 $Nd_2Fe_{14}B$ 系晶体与富 Nd 晶界相的关系，与烧结磁铁的场合同样，形成了后者的晶界相大体上将上述晶体包围的组织。在晶界相的比例较少的场合，其厚度较薄，只有 10nm 左右，另外，部分晶界相变成不连续的间断组织，因而呈现低矫

顽力、高磁化的倾向；在比例较多的场合，厚度达到几百 nm 至 $1\mu\text{m}$ ，呈现高矫顽力、低磁化的倾向。

晶粒的粒径，通常是从多个方向将晶体切成圆片，采用平均尺寸法求出，不过，在膜厚较薄的场合，因形成扁平形状的结晶体，在本说明书中以膜面内被观察的晶体平均尺寸表示晶粒直径。具体地说，这种测定方法是，将在平面基板上或轴表面上成膜的 Nd-Fe-B 系薄膜用硝酸醇轻微蚀刻，然后用 SEM(扫描型电子显微镜)或高倍金属显微镜观察所得到的试样，在拍摄的图像照片上画一根直线，测量该直线上 $200\mu\text{m}$ 长度内的晶粒直径，计算出平均值，以该平均值作为晶粒直径。

因具有生核型的矫顽力机构，使得相对于磁场来说磁化急剧升高， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的粒径必须是 $0.5 - 30\mu\text{m}$ ，优选的是 $3 - 15\mu\text{m}$ 。如同上面所述，其粒径不到 $0.5\mu\text{m}$ 时，接近于单磁畴粒径的大小，初始磁化曲线的上升变得平缓，磁化困难。另一方面，其粒径超过 $30\mu\text{m}$ 时，一个晶粒内存在的磁畴数过多，磁化容易逆转，即使形成了晶界相，也不能得到需要的矫顽力。

本发明的 R-Fe-B 系薄膜磁铁，作为 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的易磁化轴的 C 轴是无取向的，或者相对于膜面是大致垂直取向的。在本发明中，无论 C 轴的取向如何，磁化性基本上都得到了改善。但是，在 C 轴与膜面平行的场合，退磁场的影响较小，磁化性的改善效果减小。

膜厚·成膜方法·基材

Nd-Fe-B 系膜的厚度为 $0.2 - 400\mu\text{m}$ 时，可以充分发挥本发明的效果。该膜厚低于 $0.2\mu\text{m}$ 时， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的体积减小，即使形成与富 Nd 晶界相的复合组织，单磁畴粒子的行为仍起支配作用，结果不能得到良好的磁化性；反之，其厚度超过 $400\mu\text{m}$ 时，

在膜的下部和上部,晶体的大小和取向的紊乱增大,剩余磁化降低。另外,厚度超过 400 μm 时,成膜大约需要 1 天以上的长时间操作,并且,超过 400 μm 的厚度采用将烧结磁铁切割、研磨的方法就可以比较容易地得到,因而将膜厚的上限规定为 400 μm 。

至于成膜的方法,可以采用由液体中析出合金的电镀法,涂布或喷吹微小的合金粉末粒子的涂覆或 CVD 法、以及蒸镀、溅射、离子镀、激光沉积等各种物理成膜法。特别是,采用物理成膜法,混入的杂质比较少,可以得到优质的结晶质膜,因而特别适合作为 Nd-Fe-B 系薄膜的成膜法。

用于形成薄膜的基材,可以选择使用各种金属或合金、玻璃、硅、陶瓷等。不过,为了获得所希望的晶体组织,必须在高温下进行处理,因此优先选择陶瓷或者 Fe、Mo、Ti 等高熔点金属的金属基材。另外,在基材具有软磁性的场合,薄膜磁铁的退磁场减小,因而 Fe、磁性不锈钢、Ni 等金属和合金也适合。此外,使用陶瓷基材时,虽然其对于高温处理的耐受性良好,但有时候与 Nd-Fe-B 膜的附着性不足,作为解决这一问题的对策,通常设置 Ti 或 Cr 等的基底膜,以提高其附着力,这样的基底膜在基材是金属和合金的场合有时也是有效的。

热处理

在采用溅射等成膜后的状态下,Nd-Fe-B 系膜通常是非晶态的或者由几十 nm 的微小结晶体构成。因此,以往采用 400 - 650 $^{\circ}\text{C}$ 的低温热处理促进结晶和晶体生长,得到不到 1 μm 的晶体组织。在本发明中,第一,制造比以往更大的晶粒,第二,为了共存有富 Nd 晶界相,必须进行 700 - 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的高温热处理。

这种高温热处理的作用是,促进膜内的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 结晶的晶粒长大,同时使该晶粒周边生成富 Nd 晶界相,通过形成这种结构,

使之具有作为本发明目的的生核型的矫顽力机构。优选的是，在该高温热处理后接着进行 500 - 600℃ 的低温热处理，由此，上述富 Nd 的晶界相形成薄而均匀地包围该晶粒的组织，从而具有提高矫顽力的效果。

优选的是，将成膜中的基材温度例如设定为 300 - 400℃，成膜后加热至 700 - 1200℃。若加热不到 700℃，要想生长成所希望的晶粒需要几十小时，因而不可取，另外也很难生成富 Nd 晶界相；达到 700℃ 以上时，晶体生长加快，并且经过 Nd、Fe、B 的各种反应形成富 Nd 晶界相。但是，如果超过 1200℃，合金的一部分变成熔液状态，薄膜的形态受到破坏并且明显发生氧化，因而也不可取。

至于热处理的时间，为了获得均质的晶体组织，无论是高温还是低温的热处理，如果不到 10 分钟，容易使膜内的晶粒直径不均一并且容易产生富 Nd 晶界相厚度的偏差。另一方面，由于薄膜磁铁的体积比烧结磁铁要小，十几分钟至几十分钟就可以容易得到所希望的晶体组织和晶界相，热处理超过 1 小时会导致氧化，而且在 1 小时以上即使增加时间对于晶体组织的影响也不大，因而超过 10 分钟至 1 小时以内的热处理时间比较适宜。

热处理最好是在成膜后于真空或非氧化性气氛中进行，加热的方法可以选择采用将薄膜试样装入电炉中的方式，通过红外线加热或照射激光而快速加热、冷却的方式，以及对薄膜直接通电的焦耳加热方式等。

将成膜和热处理分开进行的方式，容易控制膜的结晶性和磁性能，因而优先选用，但也可以采用在溅射过程中将基材事先加热至高温的方式，或者在成膜时提高输出功率，由此使成膜时的温度保持高温从而形成所希望的晶体组织的方式。另外，由于

Nd-Fe-B 系膜容易生锈，惯例上在成膜后或者热处理之后形成 Ni 或 Ti 等耐蚀性保护膜，然后再使用。

实施例 1

下面通过实施例详细说明本发明。

熔炼和铸造比目标 Nd-Fe-B 系合金的 Nd 含量少组成的 Nd-Fe-B 系合金，进行内/外周及平面磨削，制造 2 个外径 60mm、内径 30mm、厚 20mm 的圆环状合金。进一步通过电蚀加工在圆环部上设置 8 个直径 6mm 的贯通孔，将其作为靶，另外置备直径 5.8mm、长度 20mm 的纯度 99.5% 的 Nd 棒用于调整合金的组成。此外，制造多个长 12mm、宽 5mm、厚 0.3mm 的长方形的纯度 99.9% 的铁板，进行溶剂脱脂和酸洗，作为基板。将一对上述的靶对向配置，使用在它们中间设置了高频线圈的三维溅射装置，在该铁基板表面上形成 Nd-Fe-B 系合金膜。

实际的成膜操作按以下程序进行。在安放于溅射装置内的 Nd-Fe-B 合金靶的贯通孔中装填规定数目的 Nd 棒，将上述基板安装到直接连接在装置内的电动机轴上的夹具上，设置在高频线圈的中间。将溅射装置内抽真空至 5×10^{-5} Pa，然后导入 Ar 气体，使装置内维持在 1Pa。随后，施加 30W 的 RF 输出功率和 3W 的 DC 输出功率，进行 10 分钟的逆溅射，除去铁基板表面的氧化膜，接着，施加 150W 的 RF 输出功率和 300W 的 DC 输出功率，一面使基板以 6rpm 的转速旋转，一面进行 90 分钟的溅射，在基板的两个表面上形成厚 15 μ m 的 Nd-Fe-B 膜。然后，改变 Nd 棒的数目，重复进行同样的溅射，制备总共 6 个合金组成不同的 Nd-Fe-B 膜。

接下来，将 6 个成膜的基板在长度方向 1/2 处切断，将其中的一半装入设置在手套箱内的电炉中，在保持氧浓度为 2ppm 以下的 Ar 气氛中进行二个阶段的热处理，第一阶段是在 850 $^{\circ}$ C 下进行 20

分钟，第二阶段是在 600℃ 下进行 30 分钟。根据 Nd 的组成，将所得到的试样设定为本发明试样(1)-(4)和比较例试样(1)-(2)。另一半只进行 600℃、30 分钟的一个阶段热处理，用来作为比较例试样(3)-(8)。

作为有代表性的例子，关于 Nd 含量相同、得到最高的(BH)max 值的本发明试样(2)和比较例试样(4)，使用装备了能量分散型质量分析器(EDX)的扫描型电子显微镜(SEM)观察其晶体组织。由观察到的图像测定长度求出的本发明试样(2)的晶粒直径是 3-4 μm ，另外，通过二次电子图像观察，在各晶粒之间看到 Nd 和 O 高浓度分布的厚度为 0.2 μm 以下的晶界相。另一方面，比较例试样(4)的晶粒直径是 0.2 μm 以下，未发现明确的晶界相。

另外，为了调查 Nd-Fe-B 晶体的易磁化轴 C 轴的方向，对于本发明试样(2)和比较例试样(4)进行了与成膜面垂直和水平的两个方向的磁性测定。结果，前者试样的剩余磁化，在垂直方向上测定的值是水平方向的 1.6 倍，由此推之，C 轴的取向是与膜面垂直的方向，另外还测定了该试样的 X 射线衍射图案，结果，由 Nd₂Fe₁₄B 晶体而产生的(006)面的衍射线强度十分显著，从而再次确认了上述的 C 轴取向。另一方面，后者试样的剩余磁化也随着方向的不同而有一些差异，在垂直方向上测定的结果是水平方向的 1.25 倍，但由于晶粒太小，C 轴的取向性与前者试样相比稍微差一些。

使用振动试样型磁力计测定各试样的磁性能，该测定分别在垂直膜面方向上施加 1.2MA/m 的磁场以及施加 2.4MA/m 的情况下进行。然后，进行在上述温度下进行了热处理的成膜前的 Fe 基板的测定，对测定值进行减法处理后求出 Nd-Fe-B 膜的磁性能。另外，对一部分试样还进行了初始磁化曲线的测量，无论那一种

情况都没有考虑去磁系数的补正。

在进行薄膜的合金成分分析时，如果采用惯用的 ICP 分析法将薄膜酸溶解，由于 Fe 基板的溶出而产生误差，因此在本发明中采用 EPMA 分析来计算出膜中的 Nd 含量，结果，比较例试样(1)的 Nd 质量%是 25.7, 本发明试样(1)是 29.4, 本发明试样(2)是 34.5, 本发明试样(3)是 39.2, 本发明试样(4)是 44.1, 比较例试样(2)是 47.8。又，与上述热处理条件不同的比较例试样(3) - (8)，没有因热处理的不同而引起的 Nd 质量%的变化，因而使用与上述质量%的结果相应的值。Nd 质量和热处理条件汇总示于表 1 中。

表 1

	Nd 组成 (质量%)	热处理温度 (°C)
比较例试样(1)	25.7	850
本发明试样(1)	29.4	850
本发明试样(2)	34.5	850
本发明试样(3)	39.2	850
本发明试样(4)	44.1	850
比较例试样(2)	47.8	850
比较例试样(3)	25.7	600
比较例试样(4)	29.4	600
比较例试样(5)	34.5	600
比较例试样(6)	39.2	600
比较例试样(7)	44.1	600
比较例试样(8)	47.8	600

图 2 中示出本发明试样(1)-(4)和比较例试样(1)-(8)的最大能积(BH)max。在该图中,将施加 1.2MA/m 的低磁场测定的结果标记为(BH)max/1.2,将施加 2.4MA/m 的高磁场测定的结果标记为(BH)max/2.4。

由图 2 可以看出,对于所有的试样,(BH)max 都取决于 Nd 量,Nd 质量在 28%以上、45%以下的本发明试样(1)-(4)中,最大能积(BH)max/1.2 和(BH)max/2.4 都得到约 150kJ/m^3 以上的高数值。此外还可以看出,两个(BH)max 的差异小,采用低的磁化磁场可以得到较高的性能。Nd 质量%过少的比较例试样(1),发现在晶体组织内析出 αFe ,因而矫顽力低,未能得到高的(BH)max,另外,Nd 质量%过多的比较例试样(2),由于剩余磁化显著降低,因而没有得到高的(BH)max。

另一方面,比较例试样(3)-(8)的(BH)max/1.2 与(BH)max/2.4 的差异较大,如果不增大磁化磁场就不能得到高的值,在比较例试样(5)中施加高磁场的场合只得到 150kJ/m^3 的值。这是因为,如同图 3 的本发明试样(2)和比较例试样(4)的初始磁化曲线和退磁曲线中所示,前者的磁化升高十分陡峭,而后者比较缓和,据推测这是由于晶体组织的差别所致。

实施例 2

在三维溅射装置的前室中,在实施例 1 置备的一对 Nd-Fe-B 合金靶上装填各三根 Nd 棒,在后室中安装同样尺寸的 Ti 靶。基板使用外径 10mm、内径 0.8mm、厚 0.2mm 的经过表面研磨的氧化铝。在直接连接到电动机轴上的夹具中插入直径 0.5mm、长度

60mm 的加工成波形的钨丝，在钨丝上安装上述铝基板，对于每一次溅射操作以 7mm 的间隔安装 5 片上述基板。

将溅射装置内抽真空后，导入 Ar 气，使装置内保持 1Pa，以 6rpm 转速转动基板。首先，施加 100W 的 RF 输出功率和 10W 的 DC 输出功率，进行 10 分钟的逆溅射，然后施加 100W 的 RF 输出功率和 150W 的 DC 输出功率，进行 10 分钟溅射，在基板的两面上形成 Ti 基底膜。接着，将该形成 Ti 膜的基板移至装置的前室中，施加 RF200W 和 DC400W，进行 80 分钟的溅射，在上述基板的两面上形成 Nd-Fe-B 膜。再将这些基板装入放置在 Ar 气体气氛中的电炉内，在 600 - 1250℃ 下加热 30 分钟后炉冷，得到随着热处理温度不同而产生晶粒直径差异的各种试样，即本发明试样(5) - (9) 以及比较例试样(9) - (10)。

事先将基板的一部分遮蔽，在相同的溅射条件下成膜，用表面粗糙度计测定成膜后的各膜的厚度，结果 Ti 膜是 0.15 μm 、Nd-Fe-B 膜是 20 μm 。另外，Nd-Fe-B 膜中的 Nd 量是 33.2 质量%。热处理后的试样全部使用具有 EDX 分析功能的 SEM 装置进行观察，由观测到的图像求出 Nd₂Fe₁₄B 晶粒直径。在二次电子图像观察时，对于本发明试样(5) - (9)，在各晶粒之间看到高浓度分布有 Nd 和 O 的厚度约 0.1 μm 的晶界相。另一方面，对于比较例试样(9) - (10)，没有发现明确的晶界相。

表 2 中示出各试样的热处理温度、晶粒直径、以及在垂直于膜面的方向上施加 1.2MA/m 的低磁场时的剩余磁化 Br/1.2 和矫顽力 Hcj/1.2 的值。

表 2

试样名	热处理温度 (°C)	晶粒直径 (μm)	Br/1.2 (T)	Hcj/1.2 (MA/m)
比较例试样(9)	600	0.2	0.58	1.18
本发明试样(5)	700	0.7	0.83	1.22
本发明试样(6)	800	3.1	1.03	1.15
本发明试样(7)	900	9.2	1.18	1.12
本发明试样(8)	1000	18	1.19	0.93
本发明试样(9)	1200	28	1.16	0.74
比较例试样(10)	1250	35	0.87	0.38

由表 2 可以看出, 热处理温度在 700°C 以上的场合, 得到超过单畴粒径 0.3 μm 的晶粒直径, 随着热处理温度升高晶体生长, 粒径增大。比较例试样(9), 由于晶粒直径较小, 矫顽力大, 但磁化性差, 因而剩余磁化较低。比较例试样(10), 由于晶粒直径过大, 矫顽力明显降低, 导致剩余磁化低下, 此外, 合金的成分有一部分变成熔液, 膜的表面形成凹凸状。

图 4 中示出各试样的晶粒直径以及 (BH)max/1.2 和 (BH)max/2.4 的关系。由图 4 可以看出, 随着晶粒直径增大, (BH)max/1.2 的值接近于 (BH)max/2.4 的值, 即显示出磁化性改善的倾向。另外, 晶粒直径为 0.7 - 27 μm 的本发明试样(5) - (9)中, (BH)max/2.4 是 150kJ/m³ 以上, 本发明试样(6) - (8)中是 200kJ/m³ 以上, 最大为 245kJ/m³, 得到了最高的最大能积。

实施例 3

在一对 Nd-Fe-B 合金靶上各装填 2 根 Nd 棒和 1 根 Dy 棒, 将实施例 1 中使用的 Fe 基板 2 片紧密固定在夹具上, 分别安装在溅射装置中。将装置内保持在 0.5Pa, 使基板以 6rpm 的转速旋转,

首先施加 RF 输出功率 30W 和 DC 输出功率 4W, 进行 10 分钟的逆溅射, 然后施加 RF200W 和 DC500W, 进行 0.5 分钟至 24 小时的溅射, 在上述 2 片基板的一侧表面上形成 Nd-Dy-Fe-B 膜。一片基板用于测定膜厚, 另一片基板用于热处理。所述的热处理是, 将这些基板在真空中通过红外线加热, 使之快速升温至 820℃, 保持 10 分钟后冷却。所得到的试样根据膜厚的大小分别为: 0.15μm 的比较例试样(11), 0.26μm 的本发明试样(10) - 374μm 的本发明试样(16), 以及 455μm 的比较例试样(12)。

各试样的成分分析的结果, 在 Nd-Dy-Fe-B 膜中, Nd 量是 29.8 质量%, Dy 量是 4.3 质量%, 稀土类元素的合计含量是 34.1 质量%。又, 晶粒直径都是 5 - 8μm 的范围。另外, 通过二次电子图像观察, 各试样都在各晶粒之间观察到 Nd 和 O 高浓度分布的厚度为 0.2μm 以下的晶界相。

图 5 中示出各试样的膜厚和(BH)max/1.2 及(BH)max/2.4 的关系。由图 5 可以看出, 膜厚 0.15μm 的比较例试样(11)由于膜厚过薄, 晶体的体积较小, 因而单磁畴粒子的矫顽力机构起支配作用, 磁化性恶化, 结果(BH)max/1.2 与(BH)max/2.4 的差异较大。另外, 比较例试样(12)的膜过厚, 因而晶体的垂直取向性的紊乱增大, 显示出(BH)max 降低的倾向。由此可知, 为了获得高的能积, 将膜的厚度规定为 0.2 - 400μm 比较适宜。

实施例 4

靶与实施例 3 相同, 基材使用直径 0.3mm、长度 12mm 的 SUS420 系不锈钢制成的轴。将装置内保持在 1Pa, 使基材以 10rpm 的转速旋转, 与此同时施加 RF 输出功率 20W 和 DC 输出功率 2W, 进行 10 分钟的逆溅射, 再施加 RF200W 和 DC500W, 进行 4 小时的溅射, 制成 2 个在基材轴的表面上形成 46μm 的 Nd-Dy-Fe-B 膜

的试样。然后将成膜的轴装入电炉中，一个试样在 800℃、另一个试样在 550℃ 下各保持 30 分钟，然后炉冷，将前者作为本发明试样(17)，后者作为比较例试样(13)。

各试样的成分分析的结果，在 Nd-Dy-Fe-B 膜中，Nd 量是 30.6 质量%，Dy 量是 4.4 质量%，稀土类元素的合计含量是 35.0 质量%。另外，本发明试样(17)的晶粒直径是 3 - 7 μm ，通过二次电子图像观察，在各晶粒之间观察到 Nd 和 O 高浓度分布的厚度为 0.2 μm 以下的晶界相。另一方面，比较例试样(13)的晶粒直径约为 0.2 μm ，没有发现明确的晶界相。

在成膜后的轴的直角方向上施加 0.8 - 2.4MA/m 的磁场，进行磁性能测定，扣除与实施例 1 同样在同一温度下对成膜前的轴热处理的试样的特性后，求出 Nd-Dy-Fe-B 膜的磁性能。另外，将在平行于轴的方向上施加磁场测定的结果与上述结果进行比较，剩余磁化的值是同等水平，因而推测本实施例的试样得到了磁性能各向同性的膜。

图 6 中示出本发明试样(17)和比较例试样(13)的、最大能积相对于磁场的关系。由图 6 可以清楚地看出，与比较例试样(13)相比，本发明试样(17)相对于磁场大小的最大能积的差异比较小，在低磁场下得到较高的值。

产业上的应用

在控制 R 含量和晶粒直径的 R-Fe-B 系薄膜磁铁中，通过形成 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体和富集 R 元素的晶界相的复合组织，可以制造具有比以往的薄膜磁铁优异的磁化性的薄膜磁铁。因此，可以使难以在狭小空间内产生强大磁场的微型机械、传感器以及小型医疗·信息装置的薄膜磁铁充分磁化，对各种机器的高性能化作出贡献。

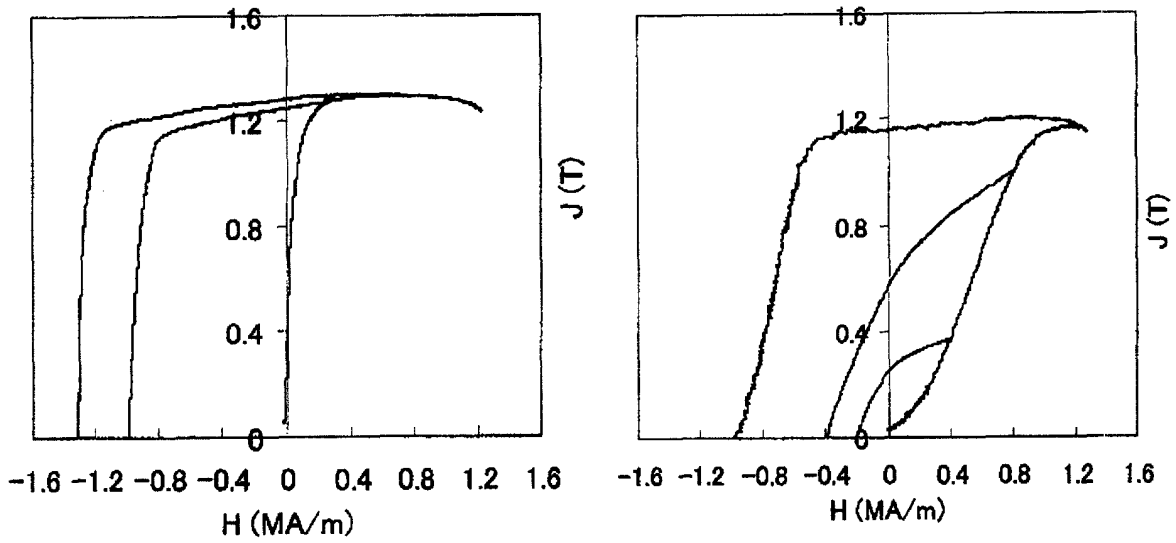


图 1 (a)

图 1 (b)

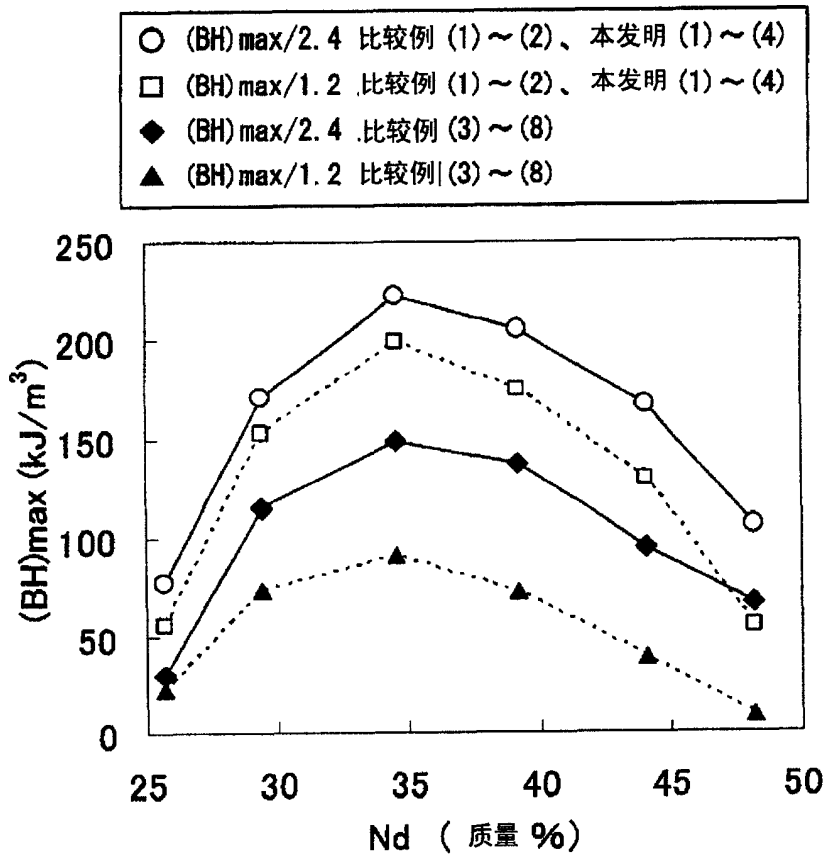


图 2

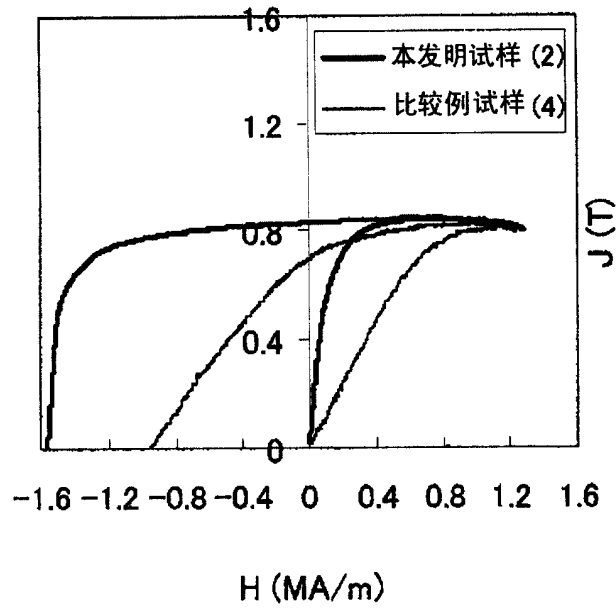


图 3

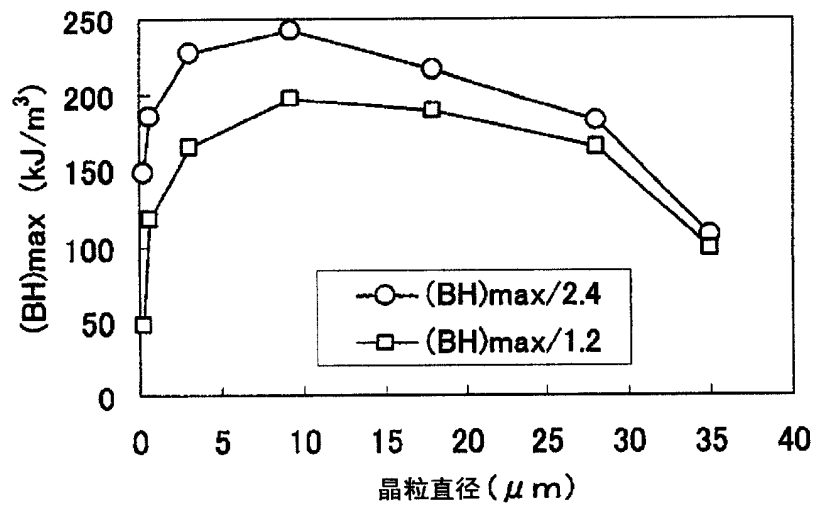


图 4

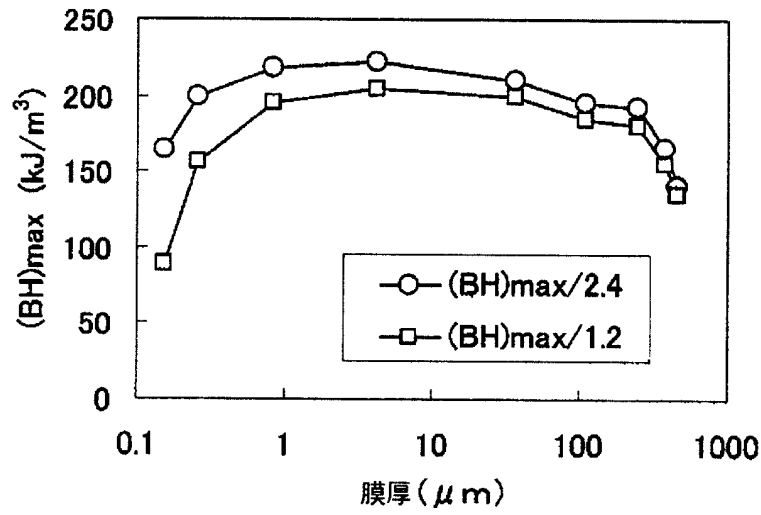


图 5

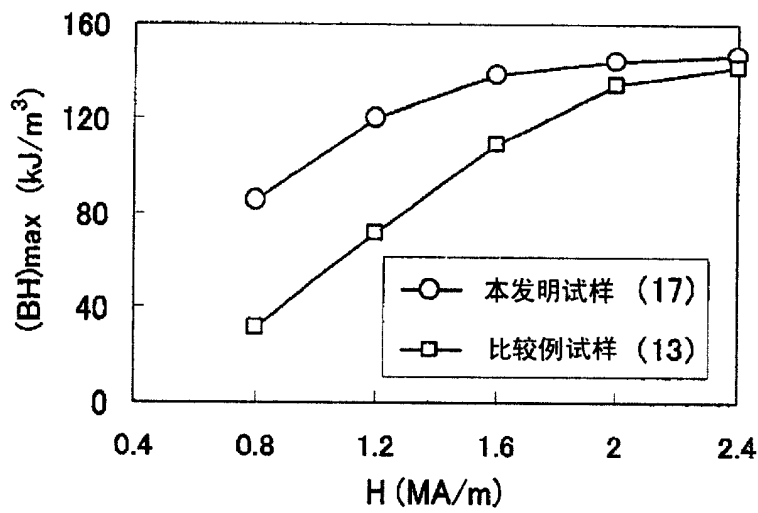


图 6