(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 6 月 30 日(30.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/104117 A1

(51) 国際特許分類:
H01F 10/14 (2006.01) *H01F 1/057* (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01) *H01F 41/20* (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/084232

(22) 国際出願日: 2015 年 12 月 7 日(07.12.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-258509 2014 年 12 月 22 日(22.12.2014) JP

(71) 出願人: ＪＸ金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中野　正基(NAKANO Masaki); 〒8528521 長崎県長崎市文教町１番１４号　長崎大学大学院工学研究科電気・情報科学部門内 Nagasaki (JP). 福永　博俊(FUKUNAGA Hirotoshi); 〒8528521 長崎県長崎市文教町１番１４号　長崎大学大学院工学研究科電気・情報科学部門内 Nagasaki (JP). 柳井　武志(YANAI Takeshi); 〒8528521 長崎県長崎市文教町１番１４号　長崎大学大学院工学研究科電気・情報科学部門内 Nagasaki (JP). 澤渡　広信(SAWATARI Hironobu); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４　ＪＸ日鉱日石金属株式会社　磯原工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小越　勇, 外(OGOSHI Isamu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門２丁目９番１４号 発明会館５階　小越国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

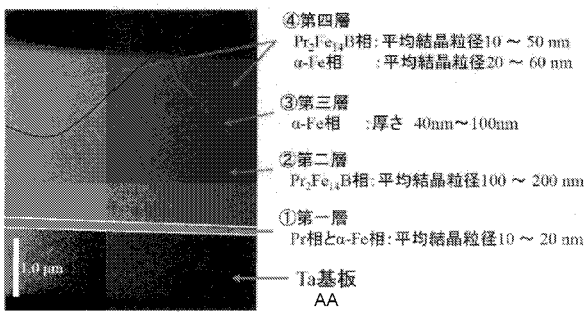
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) **Title**: RARE EARTH THIN FILM MAGNET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 希土類薄膜磁石及びその製造方法

[図1]



① First layer
Pr phase and α-Fe phase: average crystal grain size of 10-20 nm
② Second layer
$Pr_2Fe_{14}B$ phase: average crystal grain size of 100-200 nm
③ Third layer
α-Fe phase: thickness of 40-100 nm
④ Fourth layer
$Pr_2Fe_{14}B$ phase: average crystal grain size of 10-50 nm
α-Fe phase: average crystal grain size of 20-60 nm
AA Ta substrate

(57) **Abstract**: The present invention pertains to a rare earth thin film magnet containing Pr, Fe, and B as essential components, the rare earth thin film magnet being characterized in that a first layer comprising a Pr phase and an α-Fe phase is provided on a substrate, a second layer comprising a Pr-Fe-B phase is provided on the first layer, a third layer comprising an α-Fe phase is provided on the second layer, and a fourth layer comprising a Pr-Fe-B phase and an α-Fe phase is provided on the third layer. The present invention addresses the problem of providing a rare earth thin film magnet having good magnetic properties and a method for manufacturing the same.

(57) 要約:　本発明は、Ｐｒ、Ｆｅ、Ｂを必須成分とする希土類薄膜磁石であって、基板上にＰｒ相とα－Ｆｅ相とからなる第１層を備え、前記第１層の上にＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相からなる第２層を備え、前記第２層の上にα－Ｆｅ相からなる第３層を備え、前記第３層の上にＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相とα－Ｆｅ相とからなる第４層を備えることを特徴とする希土類薄膜磁石。良好な磁気特性を有する希土類薄膜磁石及びその製造方法を提供することを課題とする。

WO 2016/104117 A1

ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 希土類薄膜磁石及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、Ｔａなどの基板上に作製したＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系膜からなる希土類薄膜磁石及びパルスレーザーデポジション法（ＰＬＤ法）により形成するＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系膜の希土類薄膜磁石の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の軽薄短小化に伴い、優れた磁気特性を有する希土類磁石の小型化、高性能化が進められている。例えば、ネオジム－鉄－ホウ素（Ｎｄ－Ｆｅ－Ｂ）系磁石は比較的高い最大エネルギー積を有することから、ＭＥＭＳ（Micro Electro Mechanical Systems）やエナジーハーベスト（環境発電）などのエネルギー分野や、医療機器分野などへの応用が期待されている。

[0003] このような希土類磁石の薄膜は、スパッタリング法（特許文献１、非特許文献１）やパルスレーザーデポジション法（特許文献２、非特許文献２）などのＰＶＤ（Physical Vapor Deposition）法（非特許文献３）を用いて作製することが知られている。例えば特許文献２には、パルスＹＡＧレーザーを用いたレーザーアブレーション法によって、ターゲットと膜との間に優れた組成転写性があり、また、成膜速度がスパッタリング法に比べて１桁以上も高い$Nd_2Fe_{14}B$相を主とするＮｄ-Ｆｅ-Ｂ系薄膜が得られることが記載されている。

[0004] このような方法で作製した希土類薄膜の磁石は、保磁力：約１０００ｋＡ／ｍ、残留磁化：０．６Ｔ、最大エネルギー積$(BH)_{max}$：６０ｋＪ／m^3の値をとることが報告されている（非特許文献４）。しかし、これらの数値の中でも残留磁化ならびに最大エネルギー積は、まだ実用化可能な磁気特性とは言えず、例えば小型のモーターを駆動するのに十分でないため、更なる磁気特性の改善が強く要求されている。

[0005] 薄膜特性の改善方法としては、組織・微細構造の制御や材料組成の選択などが考えられる。材料組成の選択として、希土類材料であるネオジム（Ｎｄ）に代えて、プラセオジウム（Ｐｒ）を用いたプラセオジム－鉄－ホウ素（Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ）系希土類薄膜が知られている。

[0006] また、非特許文献５には、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ系磁石について、$Pr_2Fe_{14}B$相の異方性磁界が$Nd_2Fe_{14}B$相に比べ大きく、保磁力向上に寄与するという記載がある。これは、熱安定性向上で優れた技術であるが、外部に発生する磁束量の観点から$Pr_2Fe_{14}B$相の飽和磁化が$Nd_2Fe_{14}B$相に比べ小さく、結果的に残留磁化が小さくなるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１２－２０７２７４号公報

特許文献2：特開２００９－０９１６１３号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：N.M.Dempsey, A.Walther, F.May, D.Givord, K.Khlopkov O.Gutfeisch: Appl.Phys.Lett. 90(2007) 092509-1-092509-3.

非特許文献2：H.Fukunaga, T.Kamikawatoko, M.Nakano,T. Yanai F.Yamashita: J.Appl.Phys. 109 (2011) 07A758-1-07A758-3.

非特許文献3：G. Rieger, J. Wecker, W. Rodewalt, W. Scatter, Fe.-W. Bach, T.Duda and W.Unterberg: J.Appl.Phys. 87(2000) 5329-5331.

非特許文献4：M.Nakano, S.Sato, F.Yamashita, T.Honda, J. Yamasaki, K.Ishiyama, M.Itakura, J.Fidler, T.Yanai, H.Fukunaga: IEEE Trans.Magn. 43(2007) 2672-2676.

非特許文献5：佐川、広沢、山本、松浦、藤村、固体物理Vol.21、No.1 (1986/1) 37-45.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、Ｔａ等の基板上に成膜したＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系膜の希土類薄膜磁石であって、特に、優れた磁気特性を有するＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系膜の希土類薄膜磁石を安定して成膜することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ系膜の組成やパルスレーザーデポジション法の成膜条件を最適化することにより、優れた磁気特性を有するＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類薄膜を成膜できるとの知見を得た。

[0011] このような知見に基づき、本発明は、以下の手段を提供する。

１）Ｐｒ、Ｆｅ、Ｂを必須成分とする希土類薄膜磁石であって、基板上にＰｒ相とα－Ｆｅ相とからなる第１層を備え、前記第１層の上にＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相からなる第２層を備え、前記第２層の上に

α－Ｆｅ相からなる第３層を備え、前記第３層の上にＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相とα－Ｆｅ相とからなる第４層を備えることを特徴とする希土類薄膜磁石。

２）前記第１層における各相の平均結晶粒径が１０ｎｍ～２０ｎｍであることを特徴とする上記１）記載の希土類薄膜磁石。

３）前記第２層におけるＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相の平均結晶粒径が１００ｎｍ～２００ｎｍであることを特徴とする上記１）又は２）記載の希土類薄膜磁石。

４）前記第３層の厚みが４０～１００ｎｍであることを特徴とする上記１）～３）のいずれか一に記載の希土類薄膜磁石。

５）前記第３層が山脈構造を有することを特徴とする上記１）～４）のいずれか一に記載の希土類薄膜磁石。

６）前記第４層におけるＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相の平均結晶粒径が１０～５０ｎｍであり、α－Ｆｅ相の平均結晶粒径が２０ｎｍ～６０ｎｍであることを特徴とする上記１）～５）のいずれか一に記載の希土類薄膜磁石。

７）前記第４層におけるＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相の組成が$Pr_2Fe_{14}B$であるこ

とを特徴とする上記１）～６）のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

８）前記第４層のおけるα－Ｆｅ相の界面付近の結晶粒径が３０ｎｍ～５０ｎｍであり、表面付近の結晶粒径が４０ｎｍ～８０ｎｍであることを特徴とする上記１）～７）のいずれか一に記載の希土類薄膜磁石。

９）膜厚が２μｍ以上あること特徴とする上記１）～８）のいずれか一に記載の希土類薄膜磁石。

１０）保磁力が５００ｋＡ／ｍ以上であることを特徴とする上記１）～９）のいずれか一に記載の希土類薄膜磁石。

１１）残留磁化が０．８Ｔ以上であることを特徴とする上記１）～１０）のいずれか一に記載の希土類薄膜磁石。

１２）最大エネルギー積（ＢＨ）$_{max}$が８０ｋＪ／ｍ^{3}以上であることを特徴とする上記１）～１１）のいずれか一に記載の希土類薄膜磁石。

[0012] また、本発明は、以下の手段を提供する。

１３）上記１）～１２）のいずれか一に記載の希土類薄膜磁石を製造する方法であって、パルスレーザーデポジション法により希土類薄膜を成膜する工程、成膜した希土類薄膜を熱処理して結晶化させる工程、結晶化した希土類薄膜を着磁して希土類薄膜磁石を作製する工程、とからなることを特徴とする希土類薄膜磁石の製造方法。

１４）希土類薄膜を成膜する工程において、パルスレーザー強度密度を０．１～１００Ｊ／ｃｍ^{2}とすることを特徴とする上記１３）の希土類薄膜磁石の製造方法。

１５）希土類薄膜を結晶化させる工程において、定格出力２～１０ｋＷ、最大出力の保持時間１～３秒の条件で、パルス熱処理することを特徴とする上記１３）又は１４）に記載の希土類薄膜磁石の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明は、パルスレーザーデポジション法によって、Ｔａ等の基板上に優れた磁気特性を有するＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系膜の希土類薄膜磁石を作製することができるという優れた効果を有する。また、本発明は、製造条件を厳密に制

御することにより、磁気特性をさらに向上させることができるという優れた効果を有する。本発明は、安定して希土類薄膜磁石を成膜することができるので、製造コストの点から生産性を向上できるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のＰｒ－Ｆｅ－Ｂ膜の希土類薄膜の断面ＴＥＭ画像である。

[図2]本発明のＰｒ－Ｆｅ－Ｂ膜の希土類薄膜の断面模式図である。

[図3]本発明のＰｒ－Ｆｅ－Ｂ膜の希土類薄膜磁石の磁化曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の希土類薄膜磁石は、Ｐｒ（プラセオジム）、Ｆｅ（鉄）、Ｂ（ホウ素）を必須成分として含有する。図１に本発明の希土類薄膜磁石のＴＥＭ画像を示し、図２にその模式図を示す。図１や図２に示されるように、Ｔａ（タンタル）などの基板上に、Ｐｒ相とα－Ｆｅ相とからなる第１層、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ相からなる第２層、α－Ｆｅ相からなる第３層、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ相とα－Ｆｅ相とからなる第４層、が順次積層した構造を備えることを特徴とするものである。

[0016] 前記第１層は、主として、Ｐｒ相とα－Ｆｅ相とが混在した層となっている。なお、基板との界面付近では酸素量が多いため、一部酸化物相が形成したり、また、Ｂの存在によって、一部Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ相が形成したりすることが考えられるが、これらの相は微量であったり、確認できない場合もあるので、相の構成要素から除外している。

それぞれの相の平均結晶粒径は、１０ｎｍ～２０ｎｍであることが好ましい。第１層は、成膜したアモルファス相を熱処理によって結晶化する際、格子間隔が著しく異なるＴａ基板上との格子整合を行うために、結晶粒の微細化が生ずるものと考えられる。

[0017] 前記第２層は、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ相の結晶粒で構成されている。その平均結晶粒径は、好ましくは、１００ｎｍ～２００ｎｍである。この領域は、$Pr_2Fe_{14}B$といった化学量論組成、若しくは、それよりもＰｒリッチな組成が

アモルファス状態で成膜され、これを熱処理により結晶化することで形成することができる。また、熱処理を短時間で行うことにより、平均結晶粒径を１００～２００ｎｍとすることができる。さらに、この第２層は、特徴的な山脈構造を有する。

[0018] 前記第３層は、α－Ｆｅ相から構成されている。その厚みは４０～１００ｎｍと極めて薄い領域で形成されている。この第３層は、第２層の山脈構造の表面を担っており、成膜後、熱処理によってアモルファスから結晶化する際、第２層中のα-Ｆｅ相に由来して形成されたものと考えられる。

[0019] 前記第４層は、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ相からなるマトリックス中に、α－Ｆｅ相が分散する組織を有している。この層の形成は、第３層の局在したα－Ｆｅ相とは異なり、第２層内部組織で見られたＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相のアモルファス相からα－Ｆｅ相が分散した形で形成されたものと考えられる。また、熱処理によって、α－Ｆｅ相の結晶粒成長とＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相の結晶化が同時に進行すると考えられる。

[0020] 前記第４層中の$Pr_2Fe_{14}B$結晶粒の平均結晶粒径は、その粒間での交換結合性を考慮すると１０ｎｍ～５０ｎｍの微細な結晶粒径であることが好ましく、また、α－Ｆｅ相の平均結晶粒径も、α－Ｆｅと$Pr_2Fe_{14}B$結晶粒の交換結合性を考慮すると、２０ｎｍ～６０ｎｍの微細な結晶粒径であることが好ましい。

さらに、第４層中に存在するα－Ｆｅ相は、第３層との界面付近では、粒径が比較的小さく（平均結晶粒径が３０ｎｍ～５０ｎｍ）、表面付近では、粒径が比較的大きい（平均結晶粒径が４０ｎｍ～５８０ｎｍ）という特殊な組織を有する。これは、短時間での熱処理により、表面付近のα－Ｆｅの結晶粒の成長が早く進行したためと考えられる。

[0021] 上述した、各相の平均結晶粒径は、パルスレーザーデポジション法によって成膜した後、熱処理により結晶化させた組織について、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ：Transmission Electron Microscope）による観察を行い、そのＴＥＭ観察により得られた筋状組織の暗視野像の短い結晶軸方向の軸の長さを短

軸径として分布を取り、該短軸径の長さを算術平均径（個数平均径）として、算出して求める。

[0022] 本発明の希土類薄膜磁石は、膜厚２μｍ以上であることが好ましい。膜厚が２μｍ未満であると、デバイスへの応用を考慮した際、反磁界の影響が強く作用し、外部に十分な磁界を供給できないというという懸念がある。また、本発明の希土類薄膜磁石は、保磁力が５００ｋＡ／ｍ以上、残留磁化が０．８Ｔ以上、最大エネルギー積（ＢＨ）$_{max}$が８０ｋＪ／ｍ^{3}以上、であることが好ましい。

[0023] 本発明の希土類薄膜磁石は、以下のようにして、作製することができる。

例えば、Ｐｒ$_{2.4}$Ｆｅ$_{14}$Ｂ組成のターゲットをパルスレーザーデポジション装置に装着する。次に、チャンバー内を真空度が１０$^{-5}$Ｐａとなるまで排気した後、前記ターゲットに集光レンズを通してレーザーを照射する。レーザーには、Ｎｄ：ＹＡＧレーザー（発振波長：３５５ｎｍ、繰り返し周波数３０Ｈｚ）を使用することができる。レーザーの強度密度は０．１～１００ Ｊ／ｃｍ^{2}とするのが好ましい。レーザー強度密度が０．１Ｊ／ｃｍ^{2}未満であると、レーザーがターゲットに照射した際、ドロップレットが大量発生して、密度の低下、ひいては磁気特性の劣化が生じる。一方、１００Ｊ／ｃｍ^{2}を超えると、レーザー照射によるターゲットのエッチングが著しく生じ、アブレーション現象が停止するなどの好ましくない現象が生じる。

[0024] 上記のようにレーザー照射されたターゲット表面では、化学反応と溶融反応が起きて、プルームと呼ばれるプラズマが発生する。このプルームが、対向する基板上に到達することで、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ系アモルファス相の薄膜を形成することができる。そして次にこのようにして成膜したＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系アモルファス膜を結晶化させるため、成膜後に定格出力２～１０ｋＷ、最大出力の保持時間１～３秒の条件でパルス熱処理を施して、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ系アモルファス母相を結晶化させる。

ここで、定格出力２ｋＷ未満、保持時間１秒未満の熱処理では、膜中のＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系アモルファス相の結晶化が十分でなく、アモルファス相が多

く残存することがある。一方、定格出力１０ｋＷを超、保持時間３秒超の熱処理では、$Pr_2Fe_{14}B$結晶粒やα－Ｆｅ結晶粒が粗大化して、磁気特性は劣化することがある。なお、パルス熱処理とは、赤外線を極短時間で照射することで、試料の瞬時の結晶化を促し、結晶粒の微細化を実現する機構を有する。

[0025] その後、この結晶化薄膜に対して、たとえば、磁界７Ｔでパルス着磁を施すことで、希土類薄膜磁石を作製することができる。なお、本発明においては、着磁の方法に特に制限はなく、公知の着磁方法を用いることができる。これより、Ｔａなどの基板上に、優れた磁気特性を有するＰｒ－Ｆｅ－Ｂ膜の希土類薄膜磁石を製造することができる。

実施例

[0026] 以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

[0027]（実施例１）

純度９９．９％（３Ｎ）、相対密度９９％の$Pr_{2.2}Fe_{14}B$ターゲットをパルスレーザーデポジション装置に装着した。次に、チャンバー内を真空に排気して、10^{-5}Ｐａの真空度に到達したことを確認後、約１１ｒｐｍで回転させたターゲットに繰り返し周波数３０ＨｚのＮｄ：ＹＡＧレーザー（発振波長：３５５ｎｍ）を照射しターゲット物質をアブレーションした。

[0028] このときターゲットと基板との距離を１０ｍｍ、レーザー強度を４ｋＷとし、レーザービームを集光レンズを通してターゲット表面に集光させることで、ターゲット表面でのレーザー強度密度を４Ｊ／ｃｍ^{2}程度とした。基板には厚さ４０μｍのＴａを用いた。このようにして、Ｔａ基板上にＰｒ－Ｆｅ－Ｂアモルファス膜を厚さ１１μｍ成膜した。なお、膜厚評価にはマイクロメーターを使用し、組成分析にはＥＤＸ（Energy Dispersive X-ray spectroscopy）を用いた。次に、定格出力４ｋＷ、最大出力の保持時間約２秒にて、

パルス熱処理（熱処理温度：約５００～８００℃）を行って、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ系アモルファス相を結晶化させた。

[0029] 作製したＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類薄膜について、ＴＥＭにより、その垂直断面を観察した。その結果を図１に示す。図１に示すように、Ｔａ基板上に、Ｐｒ相とα－Ｆｅ相とからなる第１層、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ相からなる第２層、α－Ｆｅ相からなる第３層、Ｐｒ－Ｆｅ－Ｂ相とα－Ｆｅ相とからなる第４層、が順次積層した構造を備えていた。また、第１層のＰｒ相とα－Ｆｅ相の平均結晶粒径は１５ｎｍであり、第２層のＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相の平均結晶粒径は１５０ｎｍであり、第４層のＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相の平均結晶粒径は３０ｎｍ、α－Ｆｅ相の平均結晶粒径は４０ｎｍであった。また、第３層の厚みは４０ｎｍであった。

[0030] その後、磁界７Ｔでパルス着磁を施して希土類薄膜磁石を作製した。得られた希土類薄膜磁石について、ＶＳＭ（Vibrating Sample Magnetometer）により磁気特性を測定した。その結果を、保磁力（$_{i}H_{c}$）は、５１６ ｋＡ／ｍ、残留磁化（B_{r}）は、１．０４ Ｔ、最大エネルギー積（$(BH)_{max}$）は、１１４ ｋＪ／m^{3}と、良好な磁気特性が得られた。得られた希土類薄膜磁石における磁化曲線を図３に示す。

産業上の利用可能性

[0031] 本発明のパルスレーザーデポジション法で作製されるＰｒ－Ｆｅ－Ｂ系の希土類薄膜磁石は、良好な磁気特性を有することから、ＭＥＭＳ（Micro Electro Mechanical Systems）、エナジーハーベスト（環境発電）などのエネルギー分野や医療機器分野などに応用される磁気デバイスに有用である。

請求の範囲

[請求項1] Ｐｒ、Ｆｅ、Ｂを必須成分とする希土類薄膜磁石であって、基板上にＰｒ相とα－Ｆｅ相とからなる第１層を備え、前記第１層の上にＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相からなる第２層を備え、前記第２層の上にα－Ｆｅ相からなる第３層を備え、前記第３層の上にＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相とα－Ｆｅ相とからなる第４層を備えることを特徴とする希土類薄膜磁石。

[請求項2] 前記第１層における各相の平均結晶粒径が１０ｎｍ～２０ｎｍであることを特徴とする請求項１記載の希土類薄膜磁石。

[請求項3] 前記第２層におけるＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相の平均結晶粒径が１００ｎｍ～２００ｎｍであることを特徴とする請求項１又は２記載の希土類薄膜磁石。

[請求項4] 前記第３層の厚みが４０～１００ｎｍであることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

[請求項5] 前記第３層が山脈構造を有することを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

[請求項6] 前記第４層におけるＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相の平均結晶粒径が１０～５０ｎｍであり、α－Ｆｅ相の平均結晶粒径が２０ｎｍ～６０ｎｍであることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

[請求項7] 前記第４層におけるＰｒ－Ｆｅ－Ｂ相の組成が$Pr_2Fe_{14}B$であることを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

[請求項8] 前記第４層のおけるα－Ｆｅ相の界面付近の結晶粒径が３０ｎｍ～５０ｎｍであり、表面付近の結晶粒径が４０ｎｍ～８０ｎｍであることを特徴とする請求項１～７のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

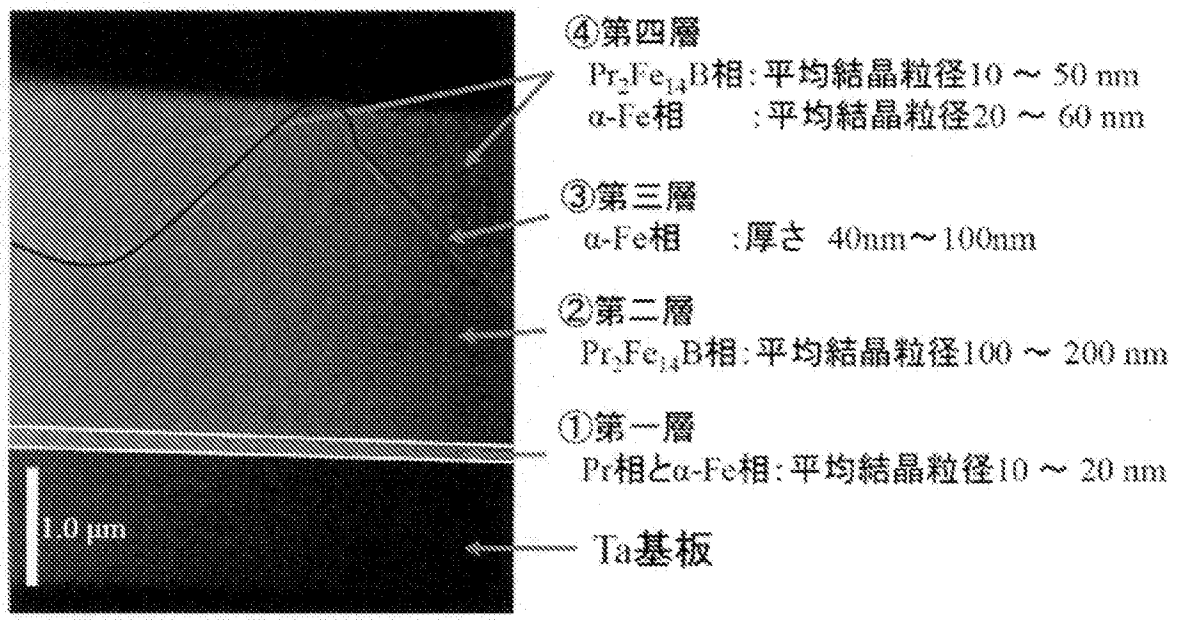
[請求項9] 膜厚が２μｍ以上であること特徴とする請求項１～８のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

[請求項10] 保磁力が５００ｋＡ／ｍ以上であることを特徴とする請求項１～９のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

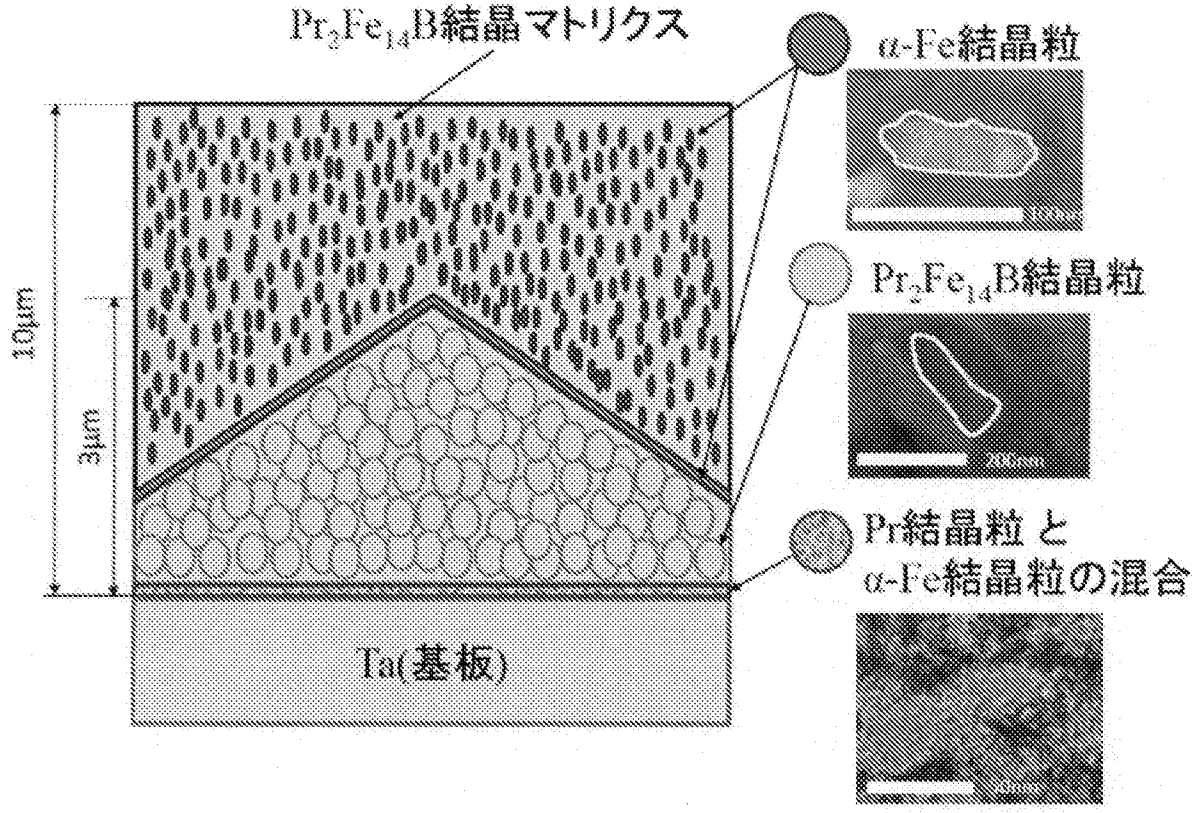
[請求項11] 残留磁化が０．８Ｔ以上であることを特徴とする請求項１～１０のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

[請求項12] 最大エネルギー積が８０ｋＪ／ｍ^{3}以上であることを特徴とする請求項１～１１のいずれか一項に記載の希土類薄膜磁石。

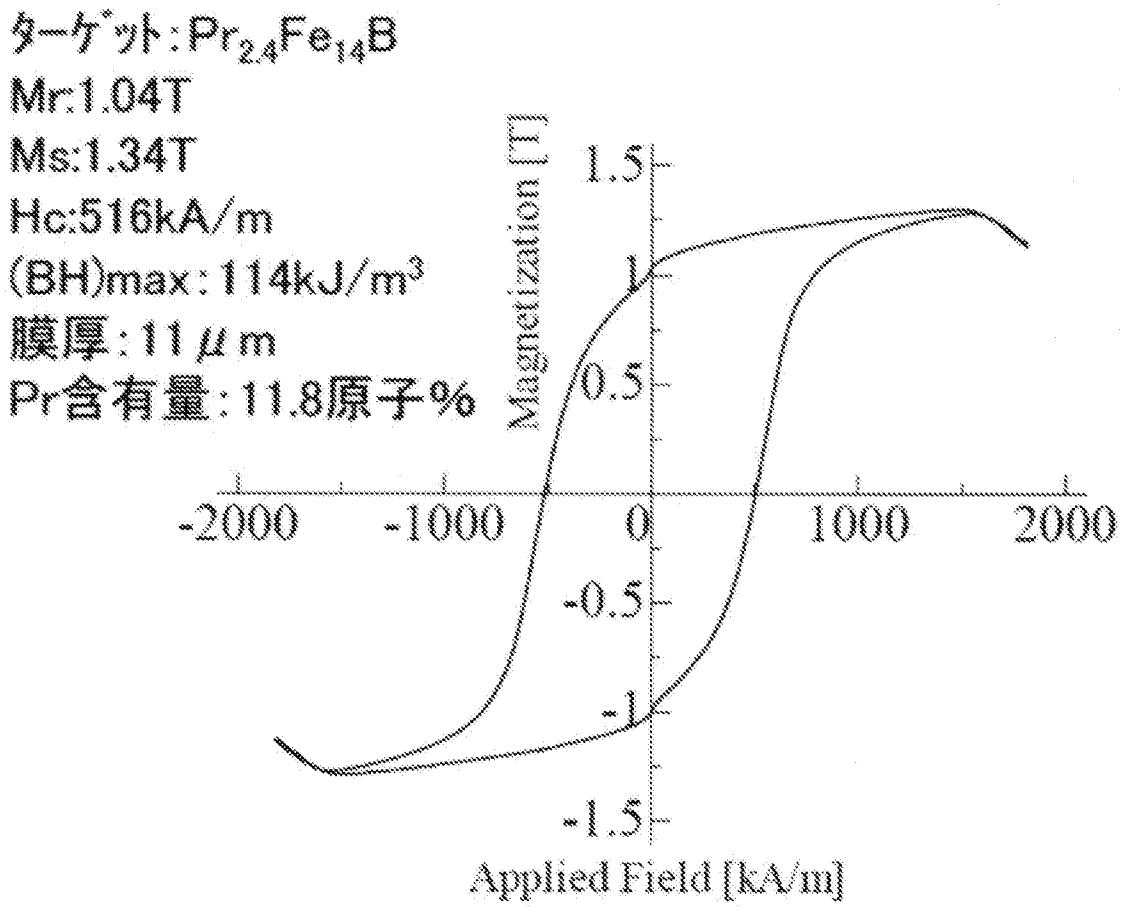
[図1]


④第四層
$Pr_2Fe_{14}B$相：平均結晶粒径10 ～ 50 nm
α-Fe相　：平均結晶粒径20 ～ 60 nm
③第三層
α-Fe相　：厚さ 40nm～100nm
②第二層
$Pr_2Fe_{14}B$相：平均結晶粒径100 ～ 200 nm
①第一層
Pr相とα-Fe相：平均結晶粒径10 ～ 20 nm
Ta基板
1.0 μm

[図2]


$Pr_2Fe_{14}B$結晶マトリクス
α-Fe結晶粒
$Pr_2Fe_{14}B$結晶粒
Pr結晶粒 と
α-Fe結晶粒の混合
10μm
3μm
Ta(基板)

[図3]


ターゲット:$Pr_{2.4}Fe_{14}B$
Mr:1.04T
Ms:1.34T
Hc:516kA/m
(BH)max:114kJ/m³
膜厚:11μm
Pr含有量:11.8原子%
Magnetization [T]
1.5
1
0.5
-0.5
-1
-1.5
-2000
-1000
0
1000
2000
Applied Field [kA/m]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/084232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01F10/14(2006.01)i, *C23C14/06*(2006.01)i, *C23C14/14*(2006.01)i, *H01F1/057*(2006.01)i, *H01F41/20*(2006.01)i, *C22C38/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01F10/14, C23C14/06, C23C14/14, H01F1/057, H01F41/20, C22C38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M.NAKANO et al., Magnetic properties of pulsed laser deposition-fabricated isotropic Pr-Fe-B thick-films magnets for magnetic micro-machines, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2014.03.04, 115, 17A741-1-17A741-3	1-12
X	Shuichi OSHIMA et al., "Magnetic properties and structure of isotropic Pr-Fe-B film magnets prepared by PLD method", Dai 38 Kai The Magnetics Society of Japan Gakujutsu Koen Gaiyoshu, 2014.09, page 99	1-12
A	JP 2013-42004 A (Minebea Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), entire text & US 2014/0010955 A1 entire text	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 February 2016 (02.02.16)	09 February 2016 (09.02.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/084232

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-69444 A (Meiji University), 27 March 2008 (27.03.2008), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2010-263172 A (Daido Steel Co., Ltd.), 18 November 2010 (18.11.2010), entire text & US 2010/0003156 A1 entire text & EP 2141710 A1 & CN 101640087 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８４２３２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01F10/14(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i, H01F1/057(2006.01)i, H01F41/20(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01F10/14, C23C14/06, C23C14/14, H01F1/057, H01F41/20, C22C38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	M.NAKANO et al., Magnetic properties of pulsed laser deposition-fabricated isotropic Pr-Fe-B thick-films magnets for magnetic micro-machines, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2014.03.04, 115, 17A741-1-17A741-3	1-12
X	大島　修一　ほか, PLD法により作製したPr-Fe-B系等方性磁石膜の磁気特性と膜構造, 第38回日本磁気学会学術講演概要集, 2014.09, 第99頁	1-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０２．２０１６	０９．０２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｄ　４４４５
堀　拓也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2013-42004 A (ミネベア株式会社) 2013.02.28, 全文 & US 2014/0010955 A1 (全文)	1-12
A	JP 2008-69444 A (学校法人明治大学) 2008.03.27, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-263172 A (大同特殊鋼株式会社) 2010.11.18, 全文 & US 2010/0003156 A1 (全文) & EP 2141710 A1 & CN 101640087 A	1-12