

窒素/水素混合ガスを用いた プラズマ照射によるFe-Co箔の窒化

矢澤 翔大^{*1}, 中野 裕悟^{*}, 萩原 涼^{*}, 片桐 正人^{*},
江頭 雅之^{*}, 工藤 祐輔^{*}, 黒岩 孝^{*}, 新妻 清純^{*}

(2019年9月12日受付; 2019年11月19日受理)

Nitriding of Fe-Co Foil Irradiated with Nitrogen/Hydrogen-Mixture Plasma

Shota YAZAWA^{*1}, Yugo NAKANO^{*}, Ryo HAGIWARA^{*}, Masato KATAGIRI^{*},
Masayuki EGASHIRA^{*}, Yusuke KUDO^{*}, Takashi KUROIWA^{*} and Kiyozumi NIIZUMA^{*}

(Received September 12, 2019; Accepted November 19, 2019)

This paper tried nitriding of Fe-Co foil plasma irradiation method, and examined from the view of the process to preparation and the crystal structure and magnetic property of the prepared sample. The Fe-Co foil contained Fe49.27%, Co48.8%, V1.93%, thickness 100 μm was used. In this study, we first tried the plasma nitriding treatment in the 70%N₂+30%H₂ mixed gas atmosphere which was the conventional condition, and it was done in the previous research, but from the measurement result of the X-ray diffraction (XRD) and the magnetic property (VSM), the preparation of the Fe-Co alloy didn't confirmed. Based on this result, we proposed to irradiate Fe-Co foil with nitrogen plasma in 70%N₂+30%H₂ mixed gas atmosphere after plasma irradiation in Ar gas atmosphere different from the conventional method. The results were summarized as follows. After the Ar plasma irradiation which was the proposed nitriding treatment method, nitriding treatment was successfully performed by plasma irradiation with 70%N₂+30%H₂ gas, and formation of γ -austenite was observed in addition to the Fe-Co peak. From the XRD result of γ -austenite, it was confirmed that the diffraction peak increased with increasing plasma treatment current and plasma irradiation time. From the results of the magnetic characteristics by the VSM, it was confirmed that the saturation magnetization value decreased and the coercive force increased as the plasma processing current and plasma irradiation time increased.

1. はじめに

近年、携帯電話や無線 LAN, RF (radio frequency) などの各種通信機器等では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と高い磁束密度を持つ材料が求められている^{1,2)}。ここで鉄系窒化物である窒化鉄は磁束密度が高いという特性がある。

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 -Fe₃N, 六方最密格子構造である ϵ -Fe₂N ($2 < x \leq 3$) は強磁性を示すことも知られている³⁻⁵⁾。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' -Fe₁₆N₂ 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^{5,6)}した。以来、 α' -Fe₁₆N₂ は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、種々の手法による研究がされてきた。ここで Fe-Co 合金に着目した。パーメンジュール (Fe-Co) 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があると知られている^{7,8)}。また、Fe-Co 合金は結晶格子を歪ませ、正方晶 Fe-Co とすれば、高い磁気異方性が発現することが第一原理計算において Nd₂Fe₁₄B を超える値であることが示されている⁹⁾。したがって Fe-Co 合金を窒化することでさらに高い特性を持つ磁性材料を作製できないかと考えた。

磁性材料の研究において、鉄の酸化物は古くから知られ、膨大な研究がなされてきたが、一方で窒化物は注目されながらも酸化物に比べて研究がそれほど発展されていない。理由としてはそもそも窒化物の合成が容易ではなく酸化物やハロゲン化物は自然界において鉱物として多く存在するのに対して大気の 8 割を占める窒素と金属

キーワード: パーメンジュール, プラズマ処理, 磁性材料

^{*} 日本大学生産工学部電気電子工学科

(〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)

Department of Electrical and Electronic Engineering,
College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1,
Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575, Japan

¹ yazawa.syouta@nihon-u.ac.jp

DOI : <https://doi.org/10.34342/iesj.2020.44.1.2>

の化合物である金属窒化物は天然にほとんど存在していない⁹⁾。また比較的窒化が容易である窒化鉄においても高飽和磁化特性を持つといわれる α' -Fe₁₆N₂は50~300 nmによる薄膜での生成のみの報告^{4,6)}となっている。しかし近年では徐々に粉体での窒化鉄の報告が挙げられている。2011年、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)はナノ粒子合成技術を用いて α' 単相粉末の作製に成功している¹⁰⁾。2017年名古屋大学では新しい二元系の強磁性窒化鉄と強磁性コバルトを発見した。これは10 μ m以下の厚さを有する成形箔を用いて高压高温超臨界流体を利用した高压合成法で作製したことを報告⁹⁾している。したがって今後も窒化物における磁性体の研究は期待されている。しかし、Fe-Co合金は α' -マルテンサイト系である α' -Fe₁₆N₂を含む強磁性窒化物のバルクでの窒化物の生成の報告例はまだあげられていない。また、2018年東北大学では還元窒化プロセスによる α' -(Fe,Co)₁₆N₂の作製を試みているが α' -(Fe,Co)₁₆N₂の作製は確認できなかったことを報告¹⁶⁾している。これらのことから窒化物を作製することは困難と思われるが、当研究室ではバルクでの α' -Fe₁₆N₂の生成に成功している¹⁷⁾。これより、Fe-Co箔の窒化を試みることで新しい特性を持つ磁性材料を作製できないかと考えた。したがって、本研究ではFe-Co箔をプラズマ照射による窒化を試み、その結晶構造及び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

使用したプラズマ装置の概要をFig.1に示し、プラズマ処理条件をTable 1に示す。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100 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、電極間に250~600 Vの電圧を印加することでグロー放電を起しプラズマ照射を行った。

試料を作製するために縦6 mm、横4 mm、厚さ100 μ mのパーマンジュール箔(東北特殊鋼(株)製)を用いた。また、プラズマ照射を行う際に試料であるパーマンジュールの表面には酸化膜があるので、その除去を行うためArプラズマによる処理時間60分間、プラズマ処理電流0.3 A一定とし行った後、窒素/水素プラズマによる処理時間を120分間一定としプラズマ処理電流を0.11~0.7 Aと変化させて行った。窒素/水素の混合ガスを用いることでプラズマ照射時にNH₃が生成されることによって窒化の効果が促進¹⁸⁾されることを期待しプラズマ処理には70%N₂+30%H₂¹⁹⁾ガスを用いた。試料の表面温度の測定には

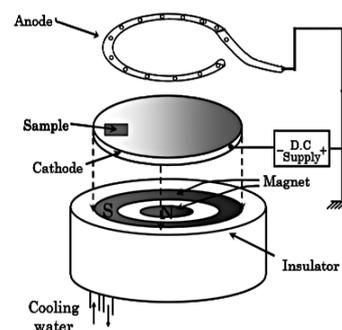


図1 プラズマ処理装置

Fig.1 Schematic diagram of nitrogen plasma.

表1 プラズマ処理条件

Table1 Plasma irradiation conditions.

Gas	70%N ₂ +30%H ₂	Ar
Gas Pressure [Pa]	8.0	8.0
Treatment temperature [°C]	150~450	330
Treatment current [A]	0.11~0.7	0.3
Treatment time [min]	120	60
Sputtering thickness [μ m/h]	-	20

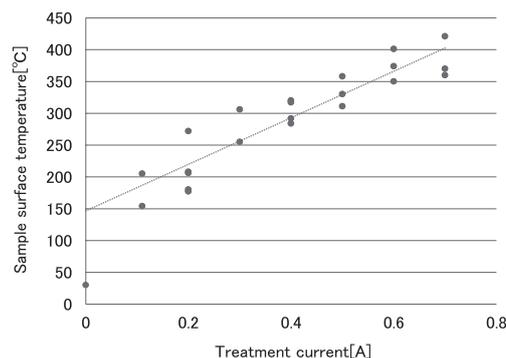


図2 処理電流に対する試料表面温度

Fig.2 Treatment current dependence on sample surface temperature.

チャンバーにセレン化亜鉛ガラスを装着し、これを透過し、赤外線熱画像装置IRサーモグラフィ(GUANGZHOU SAT INFRARED TECHNOLOGY製, TH6300R)によりFe-Co箔の表面処理温度を測定した。Fig.2にプラズマ処理電流を変化させたときの試料の表面温度を示す。この結果からプラズマ装置における電源装置の電流の値が大きくなるにつれ、試料の表面処理温度も上昇する関係になっていることが考えられるが、プラズマの照射時間によって処理温度が刻々と変化することと、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。

試料の評価方法として、結晶構造解析にCu-K α を線源(40 kV, 15 mA)とするX線回折装置(XRD)(Rigaku, MiniFlex600)を用いscan speedを1.0°/minとした。磁気特性の測定には振動試料型磁力計(VSM)(Toei, VSM-5-15)を用いて行った。

3. 実験結果

3.1 X線回折図形の処理電流依存性

Fig.3, Fig.4 はプラズマ照射前である未処理のパーメンジュールとプラズマ照射時間 120 min 一定とし処理電流 0.11~0.7 A の条件でプラズマ照射を行ったパーメンジュールの回折図形を示したものであり, Fig.3 には処理電流 0.11~0.3 A の条件でプラズマ照射を行った回折図形を, Fig.4 には処理電流 0.4~0.7 A の条件でプラズマ照射を行った回折図形を示す. 未処理のパーメンジュールは $2\theta = 65.02, 82.33^\circ$ に回折ピークを示しているため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わかる. 処理電流 0.11 A では bcc 構造の結晶構造とは別に $2\theta = 57.16^\circ$ の回折ピークが確認でき, 処理電流 0.2 A では $2\theta = 68.42, 76.81^\circ$, 処理電流 0.25 A では $2\theta = 37.77^\circ$ のピークが新たに確認できた. これらは Fe_3N と同じ hcp 構造であることがわかる. 処理電流 0.3 A では 0.2 A で生成された Fe_3N の回折ピークがなくなり, Fig.4 で示した処理電流 0.4 A では FeCo の回折ピークのみが確認できた. 処理電流 0.5 A では $2\theta = 43.47^\circ$ のピークが新たに確認できた. さらに処理電流 0.6, 0.7 A では $2\theta = 43.47, 50.67, 74.68^\circ$ にピークが新たに確認でき, これらのピークは fcc 構造を持つ γ -オーステナイトと呼ばれる窒化物を示しており, 処理電流 0.6, 0.7 A のとき

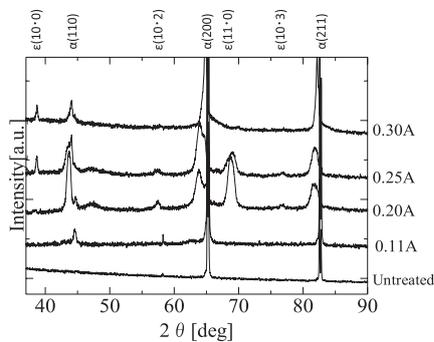


図3 処理電流を変化させたときのX線回折図形(0.11~0.3 A)
Fig.3 Treatment current dependence on X-ray diffraction patterns. (0.11~0.3 A)

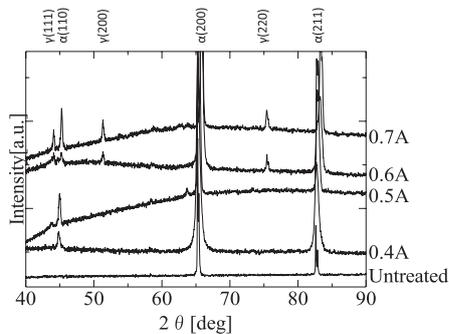


図4 処理電流を変化させたときのX線回折図形(0.4~0.7 A)
Fig.4 Treatment current dependence on X-ray diffraction patterns. (0.4~0.7 A)

に γ -オーステナイトが生成されていることがわかる.

3.2 格子定数の処理電流依存性

Fig.5 にプラズマ処理電流に対する FeCo の回折ピークからもとめた格子定数の測定結果を示す. これはプラズマ照射前である未処理のパーメンジュールと, 処理電流 0.11~0.7 A の条件でプラズマ照射を行ったパーメンジュールの格子定数を示したものである.

未処理のパーメンジュールの格子定数は 2.848 \AA に対しプラズマ処理電流 0.4 A では 2.854 \AA となり格子定数が上昇し処理電流 0.5, 0.6 A ではそれぞれ $2.854, 2.852 \text{ \AA}$ となり処理電流 0.4 A の格子定数から減少していることが確認できた. また処理電流 0.7 A の格子定数は 2.886 \AA となり大きく上昇することが確認できた. これは窒化処理によってパーメンジュールの結晶構造が一軸方向に延びたことで格子定数が大きくなったと考える. このような変化をした理由として Fig.3 より処理電流が 0.25 A までは窒化物である Fe_3N が生成され, 0.3 A では Fe_3N のピークが確認できないことから, 窒化物が生成されると格子定数が高くなり, 窒化物が生成されないことで結晶格子間に窒素が入っていくと考えられる. さらに電流を高くすると窒化物の結晶が生成されないことで格子定数が大きくなりやすい状態になっている. Fig.4 より 0.6 A では γ -オーステナイトが生成されるが, γ -オーステナイトは結晶の規則化がなされていない状態であるため安定な γ - Fe_3N に変化するまでは窒素が格子間に入っていくので格子定数が急激に上昇したと考える.

3.3 X線の結晶粒径の処理電流依存性

Fig.6 にプラズマ処理電流に対する X 線の結晶粒径の測定結果を示す. これはプラズマ照射前である未処理のパーメンジュールと, 処理電流 0.11~0.7 A の条件でプラズマ照射を行ったパーメンジュールの $2\theta = 65^\circ$ [$\alpha(200)$] における X 線の結晶粒径を示したものである.

X 線の結晶粒径は Scherrer の式 $t = 0.9\lambda/B\cos\theta$ B: 半価幅, λ : 波長によって求めたものである. Fig.6 より未処理のパーメンジュールの結晶粒径は 850 \AA に対し処理電流 0.4 A

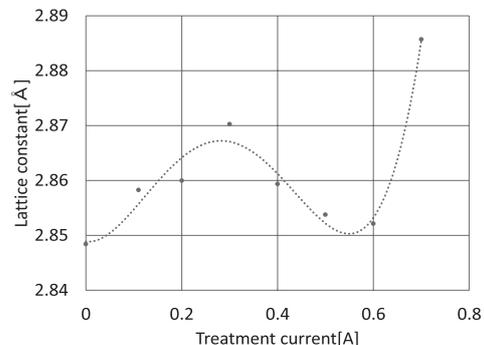


図5 処理電流を変化させたときの格子定数
Fig.5 Treatment current dependence on lattice constant.

では 192 Å となり結晶粒径が大きく減少し, 処理電流 0.6 ~ 0.7 A では大きく上昇したことが確認できた. これは窒化物である Fe₃N が生成される前は格子間に窒素が入っていくため結晶粒が微細化²⁰⁾する方向に働いたと考える. また窒化鉄の結晶ができると鉄の結晶は大きくならないままである. 処理電流を高くし γ -オーステナイトが生成され, 鉄の結晶粒径が大きくなったように観測されると考える.

3.4 X線回折図形の処理時間依存性 (0.2A一定)

Fig.7 はプラズマ照射前である未処理のパーメンジュールとプラズマ処理電流 0.2 A 一定とし照射時間 30~120 min の条件でプラズマ照射を行ったパーメンジュールの回折図形を示したものである. 未処理のパーメンジュールは $2\theta = 65.02, 82.33^\circ$ に回折ピークを示しているため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わかる. ここでプラズマ処理後の試料と比較すると新たに $2\theta = 43.25, 57.16, 68.42, 76.81^\circ$ に回折ピークを示していることが確認できた. これは hcp 構造である Fe₃N が生成されていることがわかる. また照射時間を大きくするほど Fe₃N の回折ピークが大きくなっていることが確認できた.

3.5 X線回折図形の処理電流依存性 (0.7A一定)

Fig.8 はプラズマ照射前である未処理のパーメンジュールとプラズマ処理電流 0.7 A 一定とし照射時間 1~120 min の条件でプラズマ照射を行ったパーメンジュールの回折図形を示したものである. 未処理のパーメンジュールは $2\theta = 65.02, 82.33^\circ$ に回折ピークを示しているため bcc 構造の結晶構造を持つことがわかる. ここでプラズマ処理後の試料と比較すると新たに $2\theta = 43.47, 50.67, 74.68^\circ$ に回折ピークを示していることが確認できた. これらのピークは fcc 構造を持つ γ -オーステナイトと呼ばれる窒化鉄を示しており, 照射時間を大きくするほど γ -オーステナイトの回折ピークが大きくなっていることが確認できた.

3.6 飽和磁化値の処理電流依存性

プラズマ処理電流に対する飽和磁化値の比較を Fig.9 に示す. これはプラズマ照射前である未処理のパーメンジュールの飽和磁化値と処理時間を 120 分間一定とし, 処理電流 0.11~0.7 A の条件でプラズマ照射したパーメンジュールの飽和磁化値の測定結果である. Fig.9 からプラズマ処理前の飽和磁化値は理論値の 220 emu/g と一致し, プラズマ処理後の試料を比較すると処理電流の増加に応じて飽和磁化値が減少していき処理電流 0.7 A のときが最も低く 205 emu/g であることが確認できた. これは生成された γ -オーステナイトが非磁性であるため飽和磁化値が減少したと考えられる.

3.7 保磁力の処理電流依存性

プラズマ処理電流に対する保磁力の比較を Fig.10 に示

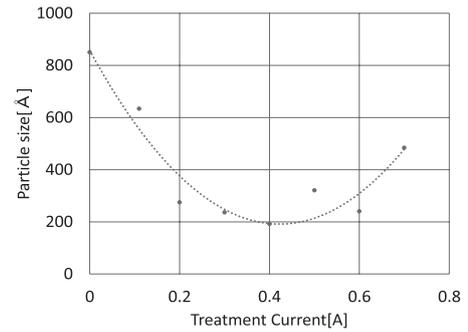


図 6 処理電流を変化させたときの X 線の結晶粒径 ($2\theta = 65^\circ$ [$\alpha(200)$])

Fig.6 Treatment current dependence on X-ray crystal grain size at $2\theta = 65^\circ$ [$\alpha(200)$]

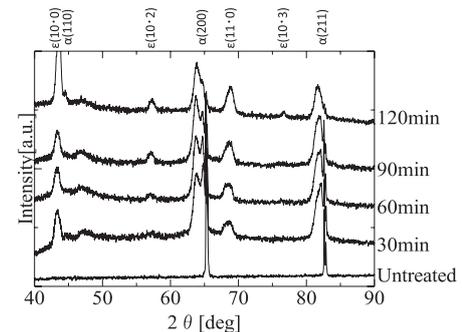


図 7 処理時間を変化させたときの X 線回折図形 (0.2 A のとき)

Fig.7 Treatment time dependence on X-ray diffraction patterns at 0.2 A.

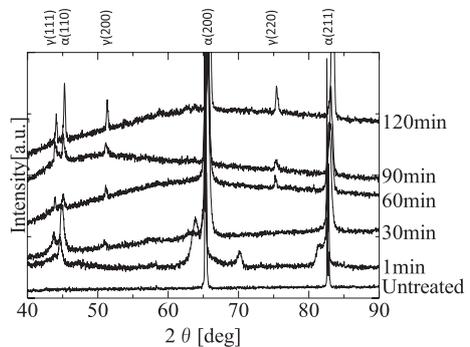


図 8 処理時間を変化させたときの X 線回折図形 (0.7A のとき)

Fig.8 Treatment time dependence on X-ray diffraction patterns at 0.7 A.

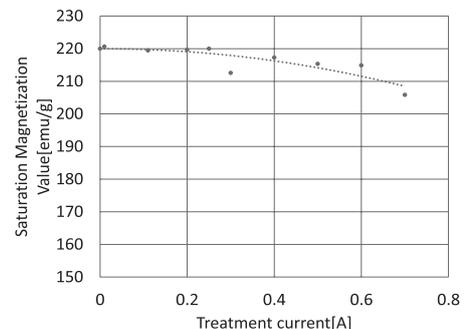


図 9 処理電流に対する飽和磁化値

Fig.9 Treatment current dependence on saturation magnetization.

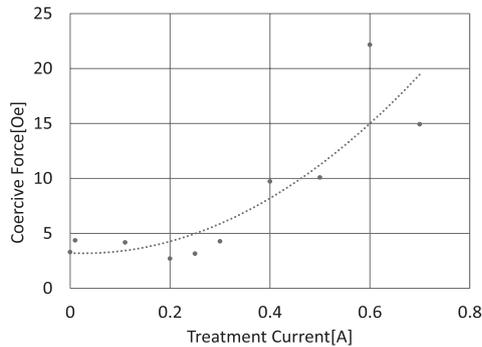


図10 処理電流を変化させたときの保磁力
Fig.10 Treatment currents dependence on coercive force.

す。これはプラズマ照射前である未処理のパーメンジュールの保磁力と処理時間を120分間一定とし、処理電流0.11~0.7 Aの条件でプラズマ照射したパーメンジュールの保磁力の測定結果である。Fig.10からプラズマ照射前の保磁力は理論値2.0 Oeに近い3.3 Oeを示し、プラズマ照射後の試料と比較すると保磁力が上昇することが確認できた。これはパーメンジュール内に γ -オーステナイトが生成し応力が増加したためと考えられる。

3.8 X線回折図形に及ぼす研磨量依存性

本方式は試料表面からの窒化処理であるために厚さ方向で生成する窒化物は異なる可能性がある。窒化処理後のパーメンジュール箔に電解研磨を施し、厚さ方向での窒化物の同定ならびに磁気特性の変化について検討した。プラズマ窒化処理後の研磨量依存性について調べたXRDの測定結果をFig.11に示す。これはプラズマ処理電流0.7 Aの条件で窒化処理を行ったものを電解研磨により窒化処理面に対して22 μm まで研磨したときの結晶構造を示したものである。0 μm のものは電解研磨を行っていない試料であり、パーメンジュールの結晶構造である $2\theta = 44.67, 65.02, 82.33^\circ$ の回折ピークの他に γ -オーステナイトである $2\theta = 43.47, 50.67, 74.68^\circ$ のピークが確認できている。この試料を8, 15 μm 削ったときでは $2\theta = 43.47, 44.67, 65.02, 82.33^\circ$ のピークが確認でき、22 μm 削った試料では $2\theta = 44.67, 65.02, 82.33^\circ$ が確認でき、 γ -オーステナイトの回折ピークの本数が削った研磨量に対して減少していくことが確認できた。したがってパーメンジュールは22 μm まで窒化していることが確認できた。

3.9 飽和磁化値に及ぼす研磨量依存性

プラズマ窒化処理後における深さ方向に対して飽和磁化値の変化について測定した結果をFig.12に示す。これはプラズマ処理電流0.7 Aの条件で窒化処理を行ったものを電解研磨により窒化処理面に対して22 μm まで研磨したときの飽和磁化値の変化について示したものである。0 μm の試料は電解研磨を行ってない試料であり208 emu/g

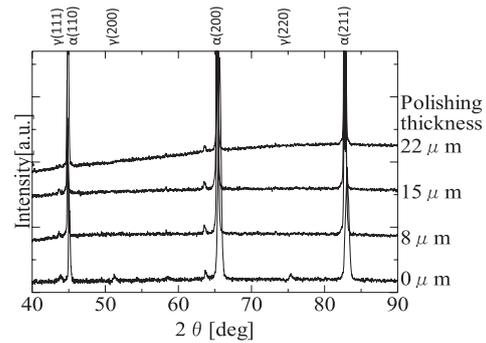


図11 研磨厚さ変化によるX線回折図形
Fig.11 Polishing thickness dependence on X-ray diffraction patterns.

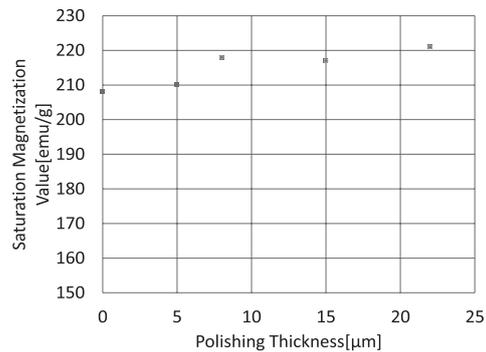


図12 研磨厚さ変化に対する飽和磁化値
Fig.12 Polishing thickness dependence on saturation magnetization value.

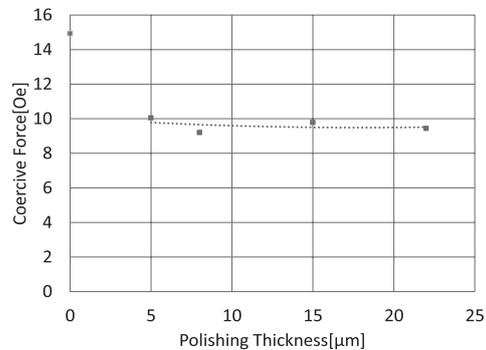


図13 研磨厚さに対する保磁力
Fig.13 Polishing thickness dependence on coercive force.

の値が確認できている。この試料を8 μm まで削ることで218 emu/gまで飽和磁化値が上昇しプラズマ処理前とほぼ同等な値となり8~22 μm ではほぼ一定のまま変化していないことが確認できた。したがって飽和磁化値が変化に寄与する窒化層は8 μm 程度生成されていると考えられる。

3.10 保磁力に及ぼす研磨量依存性

プラズマ窒化処理後における深さ方向に対して保磁力の変化について測定した結果をFig.13に示す。これはプラズマ処理電流0.7 Aの条件で窒化処理を行ったものを電解研磨により窒化処理面に対して22 μm まで研磨したときの保

磁力の変化について示したものである。0 μm の試料は電解研磨を行っていない試料であり 14.9 Oe の値が確認できている。この試料を 5 μm 削ることで 10.1 Oe まで減少し 5 ~ 22 μm はほぼ一定のままで大きな変化はないことが確認できた。これは窒化物が 5 μm の深さまで生成したことに由来のものと考えられる。しかし、プラズマ処理前の値までは戻るとはなかった。これは、保磁力を変化させる原因として生成した窒化物だけでなくプラズマ処理によるひずみが試料に入ったため²¹⁾と考えられる。

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窒化を試み、以下の知見を得た。

- 1) X線回折装置による処理電流依存の結晶構造解析結果では、プラズマ窒化処理を行うことにより処理電流 0.5 A 以上で γ -オーステナイトの回折ピークが確認でき、プラズマ処理電流の増加に応じて γ -オーステナイトの回折ピーク数と強度が増加していくことが確認できた。
- 2) VSM による磁気特性の測定結果では、プラズマ照射を行うことで飽和磁化値は減少し、処理電流の増加に応じて飽和磁化値は減少していくことが確認できた。また保磁力はプラズマ処理をすることで増加することが確認できた。
- 3) X線回折図形の研磨量依存性では、22 μm まで窒化処理表面を研磨することで 8 μm まで生成されていた γ -オーステナイトの回折ピーク数が減少し、15 μm まで γ -オーステナイトのピークが確認できた。また飽和磁化値の研磨量依存性では 8 μm で飽和磁化値が増加し、8 μm 以降一定になることが確認できた。保磁力の測定結果では 5 μm で保磁力が減少し 5 μm 以降はほぼ一定となることが確認できた。

したがってプラズマ照射を用いてパーメンジュールを窒化処理することで窒化物である γ -オーステナイトが生成に成功した。 γ -オーステナイトは急冷することで強磁性である α' -マルテンサイトが生成される可能性があるため、今後は α' -マルテンサイトの生成および α'' - Fe_{16}N_2 の生成を試みる。

今後の課題

本研究では Fe-Co 箔にプラズマ照射を行う際に窒素と水素の混合ガスを用いた。プラズマ発生時に生成される NH_3 ¹⁸⁾ により窒化が促進されると期待して用いているが、プラズマ照射中の気相の変化については測定が行えておらず、調べる必要がある。また、電流値を変化させたことによるプラズマの状況確認及び電流・電圧波形の計測

を行うことで、プラズマ発生中の気相の様子についても検討していく予定である。

参考文献

- 1) 島田 寛：高周波軟磁性薄膜材料。電気学会誌, **11** (2003) 719-722
- 2) 小幡元基, 加藤将樹, 廣田 健：Mg フェライト/パーマロイ・磁性ナノコンポジットの作製。粉体および粉末冶金, **10** (2010) 672-677
- 3) 佐久間昭正：窒化物磁性体の電子構造と磁気構造。11 (1992) 999-1007
- 4) T.K.Kim and M.Takahashi: Appl.phys. Left., **20** (1972) 492
- 5) Kazuyuki Sunaga, Masakiyo Tsunoda and Migaku Takahashi: Effect of Axial Ratio and Atomic Volume on magnetism of α' and γ' -Fe-N. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, **10** (2006)
- 6) 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
- 7) パーメンジュールの特徴と用途。電気製鋼, **1** (2011) 99-101
- 8) 近角聴信：強磁性体の物理 (下), pp369-373, 裳華房
- 9) Ken Niwa, Toshiki Terabe, Daiki Kato, Shin Takayama, Masahiko Kato, Kazuo Soda and Masashi Hasegawa: Highly Coordinated Iron and Cobalt Nitrides Synthesized at High Pressures and High Temperatures. Inorganic Chemistry, **56** (2017) 6410-6418
- 10) 高橋 研, 小川智之, 戸田工業(株), NEDO: 世界初, レアアース磁石 (強磁性窒化鉄) 粉末の単相分離・生成に成功。独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, Press Release (2011)
- 11) The Magnetics Society of Japan, 日本磁気学会, (2015) 259
- 12) 高瀬孝夫：鋼の表面硬化法としての窒化。鉄と鋼, **9** (1980) 1423-1432
- 13) 藤原達雄, 渡辺敏幸：鋼の軟窒化処理技術とその利用。日本金属学会会報, **8** (1977) 476-486
- 14) 梅田孝彰, 宮部一夫：窒化ポテンシャル制御を適用した窒化処理の生産技術開発。KOMATSU TECHNICAL REPORT, **167** (2014) 17-23
- 15) 西本明生：プラズマ窒化技術の最近の発展。Journal of the Vacuum Society of Japan, **8** (2013) 303-306
- 16) 飛世正博, 齊藤 伸： α -(Fe,Co)OOH を出発原料とした還元窒化プロセスによるセミハード α'' -(Fe,Co)₁₆N₂ ナノ粒子作製の試み。日本磁気学会学術講演概要集, (2018) 196
- 17) 堀川直之, 新妻清純, 移川欣男： N_2 プラズマ照射法によって創製した α'' - Fe_{16}N_2 磁気特性並びに構造解析に関する研究。平成 14 年度, 修士論文
- 18) Hyun - Ha Kim, Yoshiyuki Teramoto, Atsushi Ogata, Hideyuki Takagi and Tetsuya Nanba: Atmospheric - pressure nonthermal plasma synthesis of ammonia over ruthenium catalysts, Volume14, Issue6 Plasma Processes and Polymers (2016)
- 19) 古川伸一, 移川欣男： H_2+N_2 ガス雰囲気中でのマグネトロン方式による多結晶鉄箔の窒化現象と飽和磁化。日本応用磁気学会学術講演概要集, (1996) 298
- 20) 移川欣男, 近藤 剛, 新妻清純：ナノ結晶を有する Fe-Si-Al-Ni 系薄膜の軟磁気特性。電気学会 A, **120** (2000) 174-179
- 21) 坂田昌之, 千葉政道, 森田晋也：純鉄系軟磁性材料の開発と磁場解析による効果検証。神戸製鋼技報, **65** (2015) 6-11