

日本磁気学会論文特集号

6 卷 2 号

ONLINE ISSN: 2432-0471

Electronic Journal URL: <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/msjtmj/-char/ja/>

CONTENTS

Thin Films, Fine Particles, Multilayers, Superlattices

- MgO(001) 単結晶基板上における γ -Fe₄N 薄膜のエピタキシャル成長
…… 今村光佑・前田悠良・大竹 充・磯上慎二・二本正昭・川井哲郎・桐野文良・稲葉信幸 105

Measurement Technique, High-Frequency Devices

- Co-Zr-Nb 膜を配置した MSL の磁気回路解析による回路定数の推定
…………… 三上貴大・室賀 翔・田中元志 111

Biomagnetism / Medical Applications

- 緩衝溶液中の磁気ナノ粒子の磁気特性評価とイメージングへの応用
…………… 野村航大・山内一輝・鷺野将臣・松田哲也・岡田泰行・進 泰彰・清野智史・
中川 貴・紀和利彦・殿岡 俊 116

Board of Directors of The Magnetism Society of Japan

President:	S. Sugimoto
Vice Presidents:	Y. Takemura, J. Hayakawa
Directors, General Affairs:	H. Saito, H. Yuasa
Directors, Treasurer:	H. Takahashi, A. Yamaguchi
Directors, Planning:	T. Kondo, M. Mizuguchi
Directors, Editorial:	T. Kato, S. Yabukami
Directors, Public Relations:	S. Sakurada, K. Kakizaki
Directors, International Affairs:	H. Yanagihara, H. Kikuchi
Specially Appointed Director, Gender Equality:	F. Akagi
Specially Appointed Director, Societies Collaborations:	K. Fujisaki
Specially Appointed Director, International Conferences:	Y. Miyamoto
Auditors:	Y. Takano, K. Kobayashi

MgO(001)単結晶基板上における γ' -Fe₄N 薄膜のエピタキシャル成長Epitaxial Growth of γ' -Fe₄N Thin Films on MgO(001) Single-Crystal Substrates今村光佑¹⁾・前田悠良¹⁾・大竹充^{1)†}・磯上慎二²⁾・二本正昭¹⁾・川井哲郎¹⁾・桐野文良³⁾・稲葉信幸⁴⁾¹⁾横浜国立大学大学院 工学研究院, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 5-11 (〒240-8501)²⁾物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究拠点, 茨城県つくば市千現 1-2-1 (〒305-0047)³⁾東京藝術大学大学院 美術研究科, 東京都台東区上野公園 12-8 (〒110-8714)⁴⁾山形大学大学院 理工学研究科, 山形県米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)Kosuke Imamura¹⁾, Yura Maeda¹⁾, Mitsuru Ohtake^{1)†}, Shinji Isogami²⁾,Masaaki Futamoto¹⁾, Tetsuroh Kawai¹⁾, Fumiyoshi Kirino³⁾, and Nobuyuki Inaba⁴⁾¹⁾Faculty of Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan²⁾Research Center for Magnetic and Spintronic Materials, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan³⁾Graduate School of Fine Arts, Tokyo University of the Arts, 12-8 Ueno-koen, Taito, Tokyo 110-8714, Japan⁴⁾Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jyonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan

Fe-N thin films are prepared on MgO(001) single-crystal substrates at temperatures ranging from room temperature to 600 °C by varying the ratio of N₂ partial to total pressure in sputtering from 0 to 5%. The effects of substrate temperature and N₂ partial pressure ratio on the formation of γ' phase (sc-based *L1* phase) are systematically investigated. Epitaxial α phase (bcc-based *A2* phase) is formed in the films prepared by sputtering in pure Ar gas for all the investigated temperatures. On the other hand, the structure is delicately influenced by the substrate temperature when the films are prepared in Ar-N₂ mixture gases. Epitaxial films are obtained at temperatures higher than 300 °C, whereas the films prepared at temperatures lower than 200 °C involve poly-crystals. When the N₂ partial pressure ratio is 2.5%, the films prepared at temperatures ranging between 200 and 400 °C consist of a mixture of α and γ' phases and the volume fraction of γ' phase decreases with increasing the substrate temperature. When the N₂ partial pressure ratio is 5%, γ' single-crystal films are obtained at temperatures ranging from 300 to 400 °C. The N site ordering parameter slightly increases as the substrate temperature increases from 200 to 400 °C. The films prepared at temperatures higher than 500 °C in the N₂ partial pressure ratios of 2.5 and 5% primarily consist of α phase. The present study has shown that high substrate temperature prevents the formation of γ' phase and employment of a moderate substrate temperature around 300–400 °C is suitable to obtain a γ' single-crystal film.

Keywords: γ' -Fe₄N, thin film, reactive sputtering, epitaxial growth

1. はじめに

窒化鉄 (Fe-N) は、鉄系材料表面の機械および化学的性質の改善^{1)–4)}、磁氣的性質の基礎検討^{5)–14)}、また、最近ではスピントロニクス・デバイスへの応用を目的に、研究されている^{15)–21)}。特に γ' -Fe₄N相は、機械的性質として、弾性率 (E) が 157 GPa、延性に対応する体積弾性率とせん断弾性率の比 (B/G) が 3.12 と大きく^{2),3)}、化学的性質として、耐腐食性が高いこと⁴⁾が知られている。また、磁氣的には強磁性であり¹²⁾、キュリー温度 (T_c) は 488 °C¹³⁾、室温 (RT) における飽和磁化 (M_s) は 1427 emu/cm³¹⁴⁾、結晶磁気異方性エネルギー (K_1) は $+2.3 \times 10^5$ erg/cm³¹⁵⁾、そして、スピン偏極率 (P_b) は -0.6 程度の負の大きな値^{16),17)}であることが、理論と実験の両面から示されている。しかしながら、磁歪定数など、未だ実験的に明らかにされていない物性もあり²²⁾、単結晶材料を用いて基礎物性を調べることは応用を見据えても重要である。

Fe-N 二元系のバルク熱平衡状態図¹⁾を参照すると、 γ' の単相域は狭く (19.3~20.0 at. %), 単結晶バルク材料を作製することは容易ではない。また、 γ' 単相の粉末を合成し²³⁾、焼結することで、バルク体を得ることは出来るが²⁴⁾、多結晶材料となってしまう。そこで、 γ' 単結晶薄膜をエピタキシャル成長させることが出来れば、結晶方位に基づく物性を調べる事が可能になる。

これまで、分子線エピタキシー^{25)–29)}やスパッタリング^{30)–42)}法により、Cu³¹⁾、MgO^{25)–28),32)–37),41),42)}、MgAlO₄²⁸⁾、SrTiO₃^{27),28),32),34),36),41)}、LaAlO₃^{27),32),34),36)}などの(001)基板上に γ' 相からなる薄膜が 250~450 °C の基板温度でエピタキシャル成長することが報告されている。本研究では、反応性スパッタリング法により MgO(001)基板上に Fe-N 薄膜を形成し、基板温度および N₂ 分圧比が相形成と膜成長に及ぼす影響を詳細に調べた。Table 1 にスパッタリング法で報告されている γ' -Fe₄N 薄膜の形成条件と構造解析手法を示す。 γ' 相がエピタキシャル成長する条件についての情報は断片的であり、相形成との関係を広域的に調べた研究は少ない。本研究では、 γ' 単結晶膜を作製する際の明確な条件を示すことを目的とする。

† Corresponding author:

Mitsuru Ohtake (e-mail: ohtake-mitsuru-yt@ynu.ac.jp).

Table 1 Previous studies on epitaxial growth of γ' -Fe₄N films on (001) single-crystal substrate by sputtering.

Substrate material	Substrate temperature (°C)	Annealing temperature (°C)	Annealing time (min)	Mixing ratio of N ₂ (%)	Total pressure (Pa)	Deposition rate (nm/s)	Power supply	Structural characterization	Ref.	Year
SrTiO ₃	350–450			33	0.4	0.1	DC	XRD (2 θ / ω)	57	2003
MgO, SrTiO ₃ , LaAlO ₃	450			9.1	0.73	0.055	DC	XRD (2 θ / ω , ϕ , pole figure)	32	2008
MgO	–	280	10	–	–	–	DC	XRD (2 θ / ω)	33	2010
MgO, SrTiO ₃ , LaAlO ₃	450			17	1	0.012	DC	XRD (2 θ / ω , ϕ , pole figure), TEM	34	2013
MgO	300	300	15	–	–	–	RF	XRD (2 θ / ϕ , ϕ)	15	2014
MgO	–	50, 120, 220, 300	15	25	–	–	DC	XRD (2 θ / ω , ϕ -2 θ / γ)	35	2014
MgO	400			2.5	2.5	0.045	RF	XRD (2 θ / ω , ϕ)	14	2015
MgO	350	350, 400, 450, 500	60	5, 10, 15, 20	–	–	DC	XRD (2 θ / ω)	37	2016
Ag / Fe / MgO	285	325	120	14, 16, 20, 24	0.33	–	DC	XRD (2 θ / ω)	58	2017
Cr, Ag / MgO	240	350	30	16	0.33	–	DC	XRD (2 θ / ω)	38	2018
LaAlO ₃	402			10	0.53	–	DC	XRD (2 θ / ω)	39	2019
MgO, SrTiO ₃ , LSAT	450			15	–	–	DC	XRD (2 θ / ω), TEM	41	2019
MgO	250			14	0.37	–	DC	XRD (2 θ / ω , ϕ)	42	2021

2. 実験方法

試料の作製には、背圧が 4×10^{-7} Pa 以下のマグネトロン・スパッタリング装置を用いた。MgO 基板には、表面研磨を施した(001)面を用い、表面清浄化を目的に製膜前に 600 °C で 1 時間の熱処理を施した。その後、基板温度を RT ~ 600 °C の間の一定値とし、Ar と N₂ の混合ガスのもと Fe ターゲットをスパッタすることにより、基板上に Fe-N 膜を形成した。このとき、混合ガスの全圧は 0.67 Pa とし、全圧に対する N₂ 分圧の比を 0~5% の間で変化させた。ターゲット-基板間距離は 150 mm、投入電力は 70 W とした。また、膜厚は、試料毎に X 線反射率法により測定し、 54 ± 8 nm の範囲内であることを確認した。このとき製膜レートは 0.027 ± 0.004 nm/s である。

膜成長を反射高速電子回折法 (RHEED) により調べた。その際、電子線の入射方向は MgO 基板の [100] 方向と平行になるようにした。構造評価には Cu-K α ($\lambda = 0.15418$ nm) を線源とした X 線回折法 (XRD) を用いた。組成の確認には X 線光電子分光法 (XPS) を使用した。また、表面形態観察および磁化曲線測定には、それぞれ、原子間力顕微鏡 (AFM) および試料振動型磁力計を用いた。

なお、Table 2 は本研究に関連する材料の結晶構造の表記および格子定数を示しており、格子ミスマッチの計算にはこれらの値を用いた。

3. 結果と考察

3.1 相形成と膜成長

Fig. 1(a) に純 Ar ガスの雰囲気下 (N₂ 分圧比 0%) で RT ~ 600 °C の MgO(001) 基板上に形成した Fe 膜の RHEED パターンを示す。250~600 °C では (Fig. 1(a-2)~(a-6)), Fig. 2(a) に模式的に示す α 相の (001) 単結晶表面の [110] 方向に電子線を入射した際に現れる回折パターンが観察されており、 α 単結晶膜がエピタキシャル成長していることが分かる。電子線の入射方向と膜の回折パターンを考慮することにより基板と膜の結晶方位関係を、 α -Fe(001)[110] || MgO(001)[100] と特定することが出来る。このとき、格子ミスマッチは -3.9% となる。また、Fig. 1(a-2)~(a-5) 中に白色の矢印で示すように $d(2 \times 2)$ の表面再構成⁴⁶⁾ に対応するストリーク状の反射が観察されている。一方、RT では、 α (001)

表面からの反射に加えて、Fig. 1(a-1) 中の青色の矢印で示す、異なる結晶面からの反射が重畳して現れている。同様な反射は、RT の MgO(001) 基板上に形成した (Fe_{0.7}Co_{0.3})₉₅B₅ 膜⁴⁷⁾ や 100 °C の SrTiO₃(001) 基板上に形成した Fe₅₀Co₅₀ 膜⁴⁸⁾ に対しても観察されており、これまでの研究より、4 つのバリエーションから構成される α (122) 表面からの RHEED 反射であり (Fig. 2(c), (d)), それぞれ、 α (122)[01 $\bar{1}$]_{type A}, (122)[01 $\bar{1}$]_{type B}, (122)[41 $\bar{1}$]_{type C}, (122)[$\bar{4}$ 11]_{type D} || 基板(001)[100] の方位関係で形成されることが明らかにされている^{47), 48)}。本研究の RT で形成した Fe 膜においても、 α (001) 結晶に加えて、 α (122) 結晶が形成されていることが考えられる。なお、MgO(001) 基板に対する α -Fe(122) 結晶の [01 $\bar{1}$] および [41 $\bar{1}$] 方向の格子ミスマッチは、いずれも、 α -Fe(001)/MgO(001) 界面と同じ -3.9% となる。Fig. 3(a) に XRD パターンを示す。RT~600 °C で形成したいずれの膜に対しても、 α 相の (002) 面からの反射のみが観察されており、RHEED 解析と同様な結果が得られている。なお、 α (122) は禁制反射であり、 α (244) は Cu-K α 線では回折条件を満足しない。そのため、面外 XRD パターンでは、 α (122) 結晶からの反射が現れていない。

N₂ 分圧比が 5% の混合ガス雰囲気下で、300 および 450 °C の基板温度で形成した Fe-N 膜の RHEED パターンを Fig. 1(c-3) および (c-4) にそれぞれ示す。いずれの膜に対しても、Fig. 2(b) に模式的に示す γ' 相の (001) 単結晶表面の [100] 方向に電子線を入射した場合に現れる回折パターンが観察されている。図中の黄色の矢印は、 γ' -Fe 格子の体心位置に N が存在するときに現れる超格子反射を示している。Fig. 3(c-3) および (c-4) に XRD パターンを示す。 γ' (002) 基本反射に加えて、 γ' (001) 超格子反射が観察されている。以上の結果から、 γ' 単結晶膜がエピタキシャル成長していることが分かる。結晶方位関係は、 γ' -Fe₄N(001)[100] || MgO(001)[100] と決定できる。このとき、格子ミスマッチ

Table 2 Structure of materials related in the present study.

Material	Pearson symbol	Strukturbericht designation	Space group	Lattice constant
α -Fe	<i>cI</i> 2	<i>A</i> 2	<i>Im</i> $\bar{3}m$ (#229)	$a = 0.2866$ nm ⁴⁹⁾
γ' -Fe ₄ N	<i>cP</i> 5	<i>L</i> 1	<i>Pm</i> $\bar{3}m$ (#221)	$a = 0.3795$ nm ⁴⁴⁾
α'' -Fe ₁₆ N ₂	<i>tI</i> 18	<i>D</i> 2 _g	<i>I4/mmm</i> (#139)	$a = b = 0.5720$ nm ⁶⁰⁾ $c = 0.6292$ nm
MgO	<i>cF</i> 8	<i>B</i> 1	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (#225)	$a = 0.42198$ nm ⁴⁵⁾

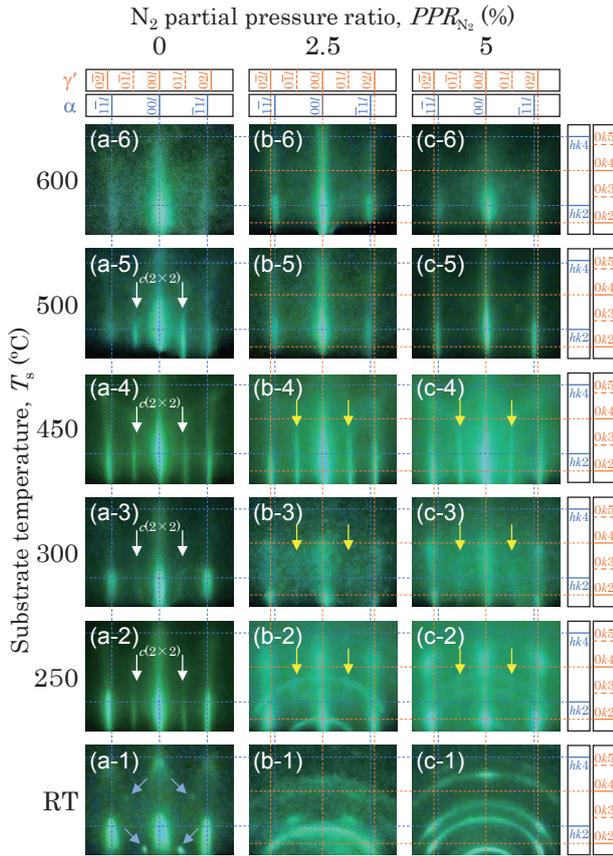


Fig. 1 RHEED patterns observed for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at (a-1)–(c-1) RT, (a-2)–(c-2) 250 °C, (a-3)–(c-3) 300 °C, (a-4)–(c-4) 450 °C, (a-5)–(c-5) 500 °C, and (a-6)–(c-6) 600 °C in the N₂ partial pressure ratios of (a) 0, (b) 2.5, and (c) 5%. The incident electron beam is parallel to MgO[100].

は-10.0%となる。γ'-Fe₄N(001)/MgO(001)界面では、大きなミスマッチによる応力の一部を緩和するために、界面近傍においてミスフィット転位が導入されることが報告されており⁴¹⁾、本研究においても、同様な現象が生じていることが推察される。

N₂分圧比を2.5%に低下させ、300および450 °Cで形成したFe-N膜のRHEEDパターンをFig. 1(b-3)および(b-4)、XRDパターンをFig. 3(b-3)および(b-4)にそれぞれ

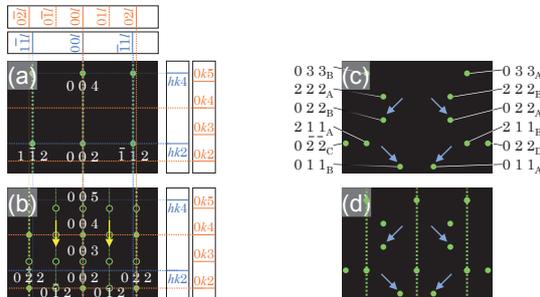


Fig. 2 Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for [(a),(b)] (001) single-crystalline surfaces, and (c) (122) surface consisting of four variants^{44),45)} with [(a),(c)] α and (b) γ' phases. The incident electron beam is parallel to (a) [110], (b) [100], or (c) [011]_A+ [011]_B+ [411]_C+ [411]_D. The open and the filled circles correspond to superlattice and fundamental reflections, respectively. RHEED pattern of (d) is drawn by overlapping (a) and (c).

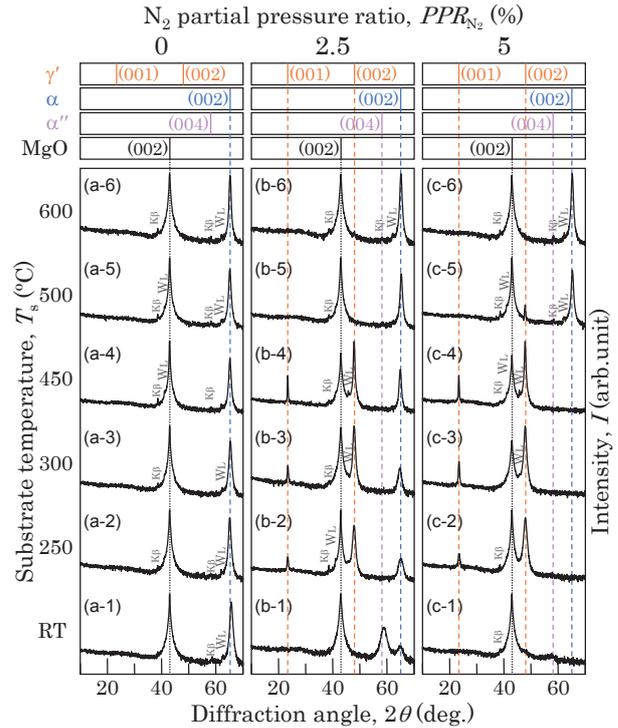


Fig. 3 XRD patterns measured for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at (a-1)–(c-1) RT, (a-2)–(c-2) 250 °C, (a-3)–(c-3) 300 °C, (a-4)–(c-4) 450 °C, (a-5)–(c-5) 500 °C, and (a-6)–(c-6) 600 °C in the N₂ partial pressure ratios of (a) 0, (b) 2.5 and (c) 5%. The intensity is shown in logarithmic scale.

示す。N₂分圧比が5%のときと同様に、γ'(001)表面に対応するRHEEDパターンが観察されている。一方で、XRDパターンでは、γ相からの反射に加えて、α相からの反射も現れている。これらの結果は、膜表面ではγ相のみが存在し、膜内部においてはα相が混在していることを示唆している。γ'(001)に比べてα(001)面の方がMgO(001)面に対する格子ミスマッチは小さいため、エピタキシャル成長の観点からはα相の方が形成されやすく、また、2.5%のN₂分圧比では、Feと結合するN量が十分ではなかった可能性があり、そのため、α相が混在したことが推察される。なお、膜厚方向の相分布の解析には、高分解能透過型電子顕微鏡等による断面構造の観察が必要である。

N₂分圧比が2.5および5%の混合ガス雰囲気下で、250 °Cで形成したFe-N膜のRHEEDパターンをFig. 1(b-2)および(c-2)にそれぞれ示す。いずれの膜に対してもγ'(001)表面からの回折パターンに加えて、多結晶表面に対応するリング状の回折パターンが重畳して現れており、基板温度が250 °Cまで低下すると、完全なエピタキシャル成長が起こらないことが分かる。これらの膜のXRDパターンをFig. 3(b-2)および(c-2)に示す。基板温度が300~450 °Cの場合と同様に、N₂分圧比が5%のときはγ相のみからの反射が観察されているが、2.5%のときはα相からの反射も認められる。

基板温度をRTまで低下させ、2.5および5%のN₂分圧比で形成したFe-N膜のRHEEDパターンをFig. 1(b-1)および(c-1)にそれぞれ示す。基板温度をRTまで低下させると、リング状の回折パターンが支配的となっており、エピタキシャル成長が生じていないことが分かる。Fig. 3(b-1)および(c-1)にXRDパターンを示す。2.5%のN₂分圧比で形

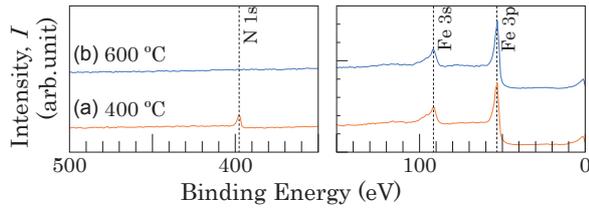


Fig. 4 XPS spectra measured for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at (a) 400 °C and (b) 600 °C.

成した膜に対しては $\alpha(002)$ と $\alpha''(004)$ 反射が、5%で形成した膜に対しては $\gamma(002)$ と $\alpha''(004)$ 反射が観察されている。なお、Fig. 3は散乱ベクトルが膜直方向と平行となるように測定したXRDパターンであり、これらの膜は多結晶であるため、その他の結晶相も含んでいる可能性がある。

500および600 °Cの高基板温度で形成した膜のRHEEDパターンをFig. 1(b-5), (b-6), (c-5), (c-6)に示す。ArとN₂の混合ガス雰囲気下でスパッタしているにも関わらず、いずれの膜に対しても、 $\alpha(001)$ 表面に対応する回折パターンが現れている。Fig. 3(b-5), (b-6), (c-5), (c-6)にXRDパターンを示す。基板温度500 °C、N₂分圧比5%で形成した膜に対しては、強い $\alpha(002)$ 反射に加え、微弱な $\gamma(002)$ 反射も観察されているが、その他の膜に対しては、 $\alpha(002)$ 反射のみが現れている。したがって、高基板温度では、窒化が起こらないことが分かる。この理由として、温度が高いほど、N原子が拡散しやすくなり⁴⁹⁾、N同士が結合してN₂分子となって膜外に脱離していることが考えられる。窒化により γ 相が形成される温度に関するこれまでの報告を確認すると、薄膜試料の場合、150~450 °Cであり⁵⁰⁾、バルク試料においても460 °C以上では表面でNの脱離が起こるとされている⁵¹⁾。これらの温度は本研究の実験結果と一致する。また、熱力学的にも、窒化物の標準生成ギブズエネルギーの温度曲線⁵²⁾から温度が低いほど窒化されやすいことが分かる。

以上の結果より、N₂分圧比が0~5%の範囲ではN₂分圧比が高いほど γ 相が形成されやすいが、500 °C以上の高基板温度ではNの脱離が生じ、また、250 °C以下の低基板温度では多結晶の成分が混在してしまうため、 γ 単結晶膜を得るためには、基板温度を300~450 °Cに制御する必要があることが分かる。なお、5%のN₂分圧比で形成した膜に対して、XPSによる組成分析を行っており、200~400 °Cで形成した膜のN組成は19~21 at. %とFe₄Nの化学式論組成と一致していることを確認した。また、600 °Cの膜のN組成は0 at. %で、Nが脱離していることが裏付けられた。Fig. 4には、400および600 °Cで形成した膜から得られたXPSスペクトルを示す。N1sピークが400 °Cでは存在するが、600 °Cでは現れていないことが分かる。

3.2 γ 相の構造解析

XRDデータに基づき、 γ 相の詳細な構造特性を調べた。

Fig. 5(a)に $\gamma(002)$ 反射の回折角から求めた格子定数(c)を示す。いずれの基板温度およびN₂分圧比で形成された γ 相に対してもその格子定数はバルク値と-0.03~+0.22%の差で一致しており、格子が殆ど歪んでいないことが分かる。Fig. 5(b)に回折角を $\gamma(002)$ 反射のピーク角に固定し、入射角をスキャンすることにより得られるロッキングカーブの半値幅である配向分散($\Delta\theta_{50}$)を示す。基板温度およびN₂分圧比の増加に伴い、配向分散が減少する傾向が認められる。また、400~450 °Cでは、N₂分圧比の違いによる $\Delta\theta_{50}$

の差は僅かであり、 $\Delta\theta_{50}=1^\circ$ 程度の高配向の単結晶膜が得られていることが分かる。

膜中に含まれる γ 相の体積率($V_\gamma=0\sim 1$)およびN位置規則度($S=0\sim 1$)を求めるためには、まず、構造因子(F)を把握する必要がある。そして、X線強度(I)が $|FD|^2$ 、ローレンツ偏光因子(L)、吸収因子(A)に比例するという性質を用いる。 $D=\exp[-B(\sin\theta/\lambda)^2]$ であり、 D および B はデバイ・ワーラーおよび B 因子^{53),54)}である。ローレンツ偏光因子は単結晶のものを用い、 $L=(1+\cos^22\theta)/(\sin 2\theta)$ とした。なお、 S を求める際に文献35では、面内XRDの結果から、powder ring distribution factor Ψ を導入することによって光学系の発散スリットによる回折線強度の影響を考慮した解析が行われているが、本研究では面外XRDの結果より以下に示す手順によって算出した。

γ -Fe₄N格子において、Fe原子はfccの位置に存在し、その座標(u_x, v_x, w_x)は(0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0)である。一方、N原子は八面体格子間位置のひとつである(u_y, v_y, w_y)=(1/2,1/2,1/2)に存在する。ここで、Fe原子はfcc位置のみに存在し、N原子は(u_y, v_y, w_y)に加え、他の八面体格子間位置である(u_z, v_z, w_z)=(0,0,1/2), (0,1/2,0), (1/2,0,0)にも存在できると定義する。そして、(u_y, v_y, w_y)にN原子が存在する確率を r_N (=1/4~1)、(u_z, v_z, w_z)が空孔となる確率を r_{vac} (=3/4~1)とする。このとき、(00l)面に対する構造因子(F)は、

$$F_{\gamma 002} = \sum_{x=1}^4 f_{Fe} \exp(2\pi i l w_x) + \sum_{y=1}^1 [r_N f_N + (1-r_N) f_{vac}] \exp(2\pi i l w_y) + \sum_{z=1}^3 [r_{vac} f_{vac} + (1-r_{vac}) f_N] \exp(2\pi i l w_z) \quad (1)$$

と表せる。ここで、 f_{Fe} と f_N は、それぞれ、FeとNの原子散乱因子であり、 f_{vac} は空孔の散乱因子であるため、 $f_{vac}=0$ である。また、 S と r_N 、 r_{vac} の間には、 $r_N = (3S+1)/4$ 、 $r_{vac} = (S+3)/4$ の関係が成り立つ。したがって、(001)および(002)面に対する構造因子は $F_{\gamma 001} = -S f_N$ 、 $F_{\gamma 002} = 4 f_{Fe} + f_N$ となる。また、同様に考えると、 α -Feの(002)面に対する構造因子は、 $F_{\alpha 002} = 2 f_{Fe}$ となる。

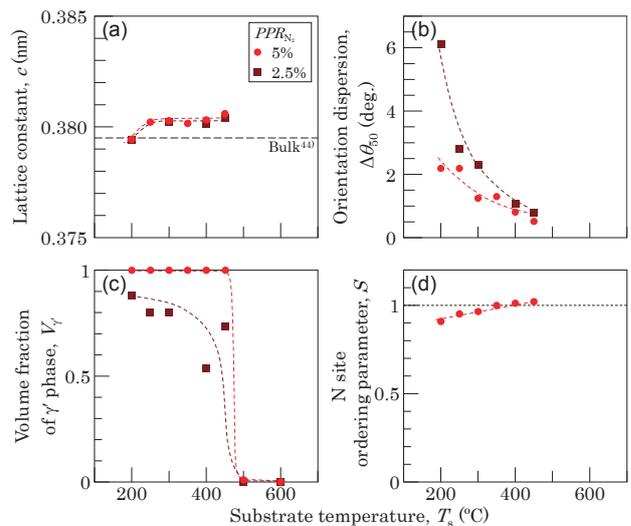


Fig. 5 Substrate temperature dependences of (a) lattice constant, (b) orientation dispersion, (c) volume fraction, and (d) N site ordering parameter of γ phase in Fe-N film prepared on MgO substrate.

V_γ を求める。α相の体積率を $1-V_\gamma$ とする。ここで、αおよびα'相は200 °C以上で、αとγ相に分解するという報告⁵⁴⁾に基づき、基板温度200 °C以上の膜はα相とγ相のみからなると仮定している。γ(002)とα(002)反射の強度を比較すると、

$$I_{\gamma_{002}} / I_{\alpha_{002}} = V_\gamma [F_{\gamma_{002}} D_{\gamma_{002}} / c_{\gamma'}^3 LA_{\gamma_{002}}] : (1 - V_\gamma) [F_{\alpha_{002}} D_{\alpha_{002}} / c_{\alpha'}^3 LA_{\alpha_{002}}] \quad (2)$$

の関係が成り立ち、 V_γ を求めることが出来る。Fig. 5(c)に2.5および5%のN₂分圧比で形成した膜における V_γ の基板温度依存性を示す。5%の場合、Nが脱離する温度まではγ単相が維持されていることが分かるが、N供給量が十分ではない2.5%の場合は、基板温度の上昇に伴い、 V_γ が減少してしまうことが分かる。

次に S を求める。γ(001)とγ(002)反射の強度比は

$$I_{\gamma_{001}} / I_{\gamma_{002}} = [(-S f_N D_{\gamma_{001}})^2 LA_{\gamma_{001}}] / \{ (4 f_{Fe} + f_N) D_{\gamma_{002}} \}^2 LA_{\gamma_{002}} \quad (3)$$

と表せ、ここから S を求めることが出来る。Fig. 5(d)に5%のN₂分圧比で形成したγ単相膜における S の基板温度依存性を示す。いずれもN位置規則度は-9.1~+1.2%の範囲で1に近く、化合物として安定して八面体中心位置にNが存在していることが示唆される。また、基板温度が高いほど S が僅かに大きくなっており、この傾向は、熱処理方法は異なるが、温度と S の関係を調べた過去の文献³⁵⁾と一致している。

3.3 表面形態と磁気特性

Fig. 6にAFM像を示す。また、Fig. 7に算術平均表面粗さ(R_a)および島径を示す。多結晶成分を含む2.5~5%のN₂分圧比かつRT~200 °Cの基板温度で形成した膜では、 R_a が数nm以上と大きい。配向面ごとに結晶粒の成長速度が異なり、起伏の大きな表面が形成されたことが推察される。その他の条件で形成されたエピタキシャル膜では、N₂分圧比0%かつ基板温度600 °Cの場合を除いて、基板温度の増加に伴い、島が緩やかに大きくなる傾向が認められ、一方で、島の凝集は顕著に生じていないため、 R_a は増大していない。基板温度が高いほど表面拡散が促進されるため、島径増加に影響を及ぼしていることが考えられる。また、γ単結晶膜の R_a は1 nmを下回っており、スピントロニクス・デバイスへの応用にはやや大きい、基礎物性評価用

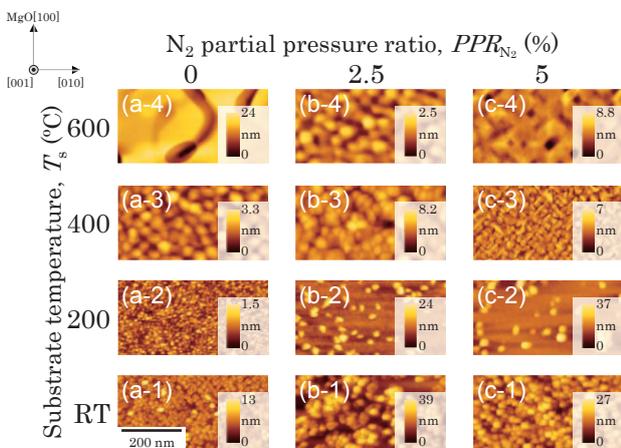


Fig. 6 AFM images observed for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at (a-1)–(c-1) RT, (a-2)–(c-2) 200 °C, (a-3)–(c-3) 400 °C, and (a-4)–(c-4) 600 °C in the N₂ partial pressure ratios of (a) 0, (b) 2.5 and (c) 5%.

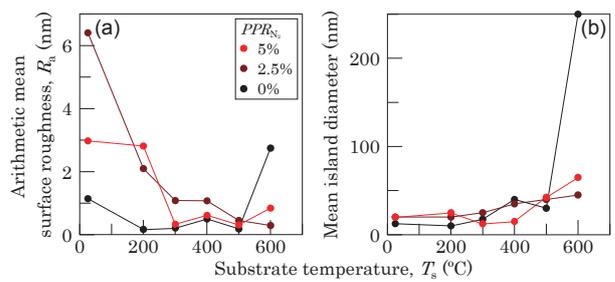


Fig. 7 Substrate temperature and N₂ partial pressure ratio dependences of (a) arithmetic mean surface roughness and (b) mean island diameter of Fe-N film prepared on MgO substrate.

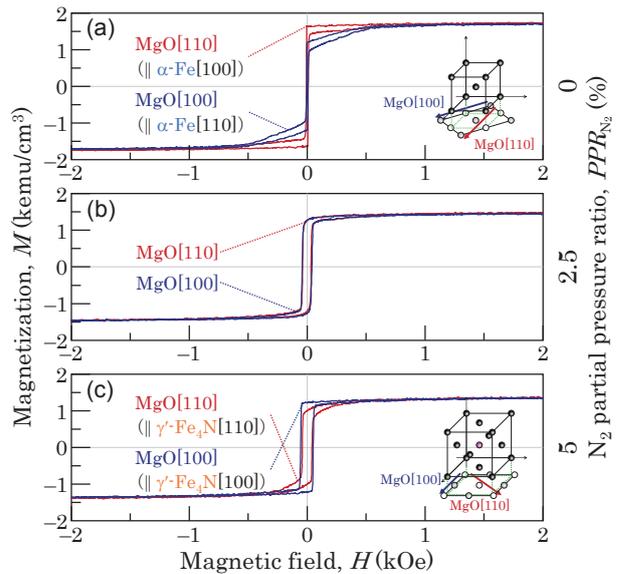


Fig. 8 Magnetization curves measured for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at 400 °C in the N₂ partial pressure ratios of (a) 0, (b) 2.5, and (c) 5%.

の薄膜としては平坦であると考えられる。基板温度が600 °Cの場合、スパッタガス中のN₂の有無により、 R_a および島径に顕著な差が現れている。高基板温度では、膜形成時、Nが脱離してしまうが、基板表面到達時にFeとNが結合していることが、表面拡散の抑制に寄与していると考えられる。

Fig. 8にα単結晶膜、αとγの混相エピタキシャル膜、γ単結晶膜の磁化曲線を示す。なお、これらは、基板温度を400 °Cとし、N₂分圧比を0, 2.5, 5%とすることにより形成したものである。α単結晶膜はα[100] (|| MgO[110])、γ単結晶膜はγ[100] (|| MgO[100]) 方向に磁化容易な傾向を示しており、いずれも、正の結晶磁気異方性エネルギー ($K_{1\alpha-Fe} = +4.9 \times 10^5$ erg/cm³⁵⁵⁾, $K_{1\gamma-Fe,N} = +2.3 \times 10^5$ erg/cm³¹⁵⁾) を反映した面内磁気異方性が現れていることが分かる。また、混相膜に関しては、αとγ相の異方性が打ち消されて、等方的な磁気特性になっている。飽和磁化に関しては、α単結晶膜で1697 emu/cm³、γ単結晶膜で1348 emu/cm³、混相膜で1452 emu/cm³となっており、α-Feおよびγ'-Fe₄N結晶の文献値 ($M_{s\alpha-Fe} = 1714$ emu/cm³⁵⁶⁾, $M_{s\gamma'-Fe,N} = 1427$ emu/cm³¹⁴⁾) と概ね一致する。また、混相膜に関しては、α相とγ相の間となっている。したがって、αおよびγ'相の磁気特性を反映した膜が得られていることが分かる。

4. まとめ

基板温度および N_2 分圧比を変化させることにより $MgO(001)$ 基板上に $Fe-N$ 膜を形成し、これらの形成条件が γ' 相の形成および構造に及ぼす影響を系統的に調べた。 Ar と N_2 の混合ガスでスパッタした場合、 $200^\circ C$ 以下の基板温度では多結晶の成分が膜に含まれ、一方、 $300^\circ C$ 以上の基板温度ではエピタキシャル膜が形成された。 $0\sim 5\%$ の N_2 分圧比では、 N_2 分圧比が高いほど γ' 相が形成されやすく、 5% の N_2 分圧比かつ $300\sim 450^\circ C$ の基板温度で作製した場合、 γ' 単結晶膜が得られた。 また、 5% の N_2 分圧比を用いた場合においても $500^\circ C$ 以上の高基板温度では、 N が膜から脱離してしまい、その結果、 α 相が形成された。 以上の結果より、 γ' 単結晶膜を得るためには、 N_2 分圧比の制御に加えて、基板温度を $300\sim 450^\circ C$ に制御する必要があることが分かった。 また、本研究で得られた γ' 相の組成は Fe_4N の化学両論組成とほぼ一致しており、 N 位置規則度は基板温度が 200 から $450^\circ C$ に上昇するにつれて僅かに増加する傾向を示した。 更に、その磁気異方性は K_1 が正の結晶磁気異方性エネルギーを反映していることが示された。

謝辞 横浜国立大学・機器分析評価センターの金田祐子氏および吉原直希氏に、それぞれ、XPS および XRD 測定でご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

References

- H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, and R. H. Nafziger: *Bull. alloy phase diag.*, **8**, 355 (1987).
- T. Takahashi, J. Burghaus, D. Music, R. Dronskowski, and J. M. Schneider: *Acta Mater.*, **60**, 2054 (2012).
- M. F. Yan, Y. Q. Wu, and R. L. Liu: *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 8902 (2009).
- J. C. Díaz-Guillén, G. Vargas-Gutiérrez, E. E. Granda-Gutiérrez, J. S. Zamarripa-Piña, S. I. Pérez-Aguilar, J. Candelas-Ramírez, and L. Álvarez-Contreras: *J. Mater. Sci. Technol.*, **29**, 287 (2013).
- K. H. Jack: *Proc. R. Soc. London A*, **195**, 34 (1948).
- K. H. Jack: *Proc. R. Soc. London A*, **208**, 216 (1951).
- T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
- M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, Y. Sugita: *J. Appl. Phys.*, **67**, 5126 (1990).
- M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, and M. Matsui: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6642 (1994).
- M. A. Brewer, Kannan M. Krishnan, and C. Ortiz: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5321 (1996).
- S. Bhattacharyya: *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1601 (2015).
- A. Sakuma: *J. Magn. Magn. Mat.*, **102**, 127 (1991).
- B. C. Frazer: *Phys. Rev.*, **112**, 751 (1958).
- I. Dirba, M. B. Yazdi, A. Radetinac, P. Komissinskiy, S. Flege, O. Gutfleisch, and L. Alff: *J. Magn. Magn. Mat.*, **379**, 151 (2015).
- S. Isogami, M. Tsunoda, M. Oogane, A. Sakuma, and M. Takahashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **38**, 162 (2014).
- S. Kokado, N. Fujima, K. Harigaya, H. Shimizu, and A. Sakuma: *Phys. Rev. B*, **73**, 172410, (2006).
- A. Narahara, K. Ito, T. Suemasu, Y. K. Takahashi, A. Ranajikanth, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 202502 (2009).
- K. Kabara, M. Tsunoda, and S. Kokado: *AIP Adv.*, **6**, 055801 (2016).
- K. Sunaga and M. Tsunoda: *J. Appl. Phys.*, **102**, 013917 (2007).
- Y. Komasaki, M. Tsunoda, S. Isogami, and M. Takahashi: *J. Appl. Phys.*, **105**, 07C928 (2009).
- M. Tsunoda, Y. Komasaki, S. Kokado, S. Isogami, C. C. Chen, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Express*, **2**, 083001 (2009).
- Y. Zhang, Z. Wang, and J. Cao: *Comput. Mater. Sci.*, **92**, 464 (2014).
- H. Jacobs, D. Rechenbach, and U. Zachwieja: *J. Alloys Compd.*, **227**, 10 (1995).
- S. Shinmura, S. Ito, and K. Akashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 89 (1998).
- D. M. Borsa, S. Grachev, and D. O. Boerma: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 994 (2001).
- J. L. Costa-Krämer, D. M. Borsa, J. M. García-Martín, M. S. Martín-González, D. O. Boerma, and F. Briones: *Phys. Rev. B*, **69**, 144402 (2004).
- K. Ito, G. H. Lee, H. Akinaga, and T. Suemasu: *J. Cryst. Growth*, **322**, 63 (2011).
- K. Ito, S. Higashikozono, F. Takata, T. Gushi, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Cryst. Growth*, **455**, 66 (2016).
- D. Gölden, E. Hildebrandt, and L. Alff: *J. Magn. Magn. Mat.*, **407**, 422 (2017).
- X. Wang, W. T. Zheng, H. W. Tian, S. S. Yu, and L. L. Wang: *J. Magn. Magn. Mat.*, **283**, 282 (2004).
- C. Navio, J. Alvarez, M. J. Capitan, D. Ecija, J. M. Gallego, F. Yndurain, and R. Miranda: *Phys. Rev. B*, **75**, 125422 (2007).
- S. Atiq, H. S. Ko, S. A. Siddiqi, and S. C. Shin: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 222507 (2008).
- M. Tsunoda, H. Takahashi, S. Kokado, Y. Komasaki, A. Sakuma, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Express*, **3**, 113003 (2010).
- W. B. Mi, Z. B. Guo, X. P. Feng, and H. L. Bai: *Acta Mater.*, **61**, 6387 (2013).
- K. Kabara, M. Tsunoda, and S. Kokado: *Appl. Phys. Express*, **7**, 063003 (2014).
- Z. R. Li, X. P. Feng, X. C. Wang, and W. B. Mi: *Mater. Res. Bull.*, **65**, 175 (2015).
- B. Yu, L. Lin, B. Ma, Z. Z. Zhang, Q. Y. Jin, and J. P. Wang: *AIP Adv.*, **6**, 056108 (2016).
- H. Li, X. Li, D. Kim, G. Zhao, D. Zhang, Z. Diao, T. Chen, and J. P. Wang: *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 162407 (2018).
- N. Pandey, S. Pütter, S. M. Amir, V. R. Reddy, D. M. Phase, J. Stahn, A. Gupta, and M. Gupta: *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 114414 (2019).
- L. Y. Yuan, L. Ma, W. He, H. Y. Wu, Y. B. Sun, C. Wen, G. K. Li, C. M. Zhen, J. J. Shen, J. J. Zhao, Y. Lu, and D. L. Hou: *J. Alloys Compd.*, **789**, 730 (2019).
- I. Suzuki, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, and S. Isogami: *Mater. Res. Express*, **6**, 106446 (2019).
- Seema, P. Gupta, D. Kumar, V. R. Reddy, and M. Gupta: *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **5**, 1 (2021).
- E. P. Elskov, E. V. Voronina, and V. A. Barinov: *J. Magn. Magn. Mat.*, **115**, 271 (1992).
- G. W. Wiener and J. A. Berger: *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, **203**, 360 (1955).
- P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, and V. L. Karen: *J. Alloys Compd.*, **282**, 72 (1999).
- A. Subagyo, H. Oka, G. Eilers, K. Sueoka, and K. Mukasa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 3777, (2000).
- K. Serizawa, M. Ohtake, M. Futamoto, F. Kirino, and N. Inaba: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41**, 99 (2017).
- T. Nishiyama, K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **34**, 5 (2010).
- M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer: *Metall. Mater. Trans. A*, **26**, 57 (1995).
- Q. Lu, X. Mingling, G. Han, B. Zheng, Y. Song, J. Qiang, X. Wang, Z. G. Wu, P. Yan, and W. Liu: *J. Magn. Magn. Mat.*, **7**, 474 (2018).
- E. J. Mittemeijer and M. A. J. Somers: *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, p.354 (Elsevier-Woodhead Publishing, Cambridge, 2014).
- D. R. Glasson and S. A. A. Jayaweera: *J. Appl. Chem.*, **18**, 65 (2007).
- F. H. Herbstein and J. Smuts: *J. Theor. Appl.*, **8**, 367 (1963).
- S. Nagakura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25**, 488 (1968).
- Z. Frait and R. Gemperle: *J. Phys. Colloq.*, **32**, 541 (1971).
- B. D. Cullity and C. D. Graham: *Introduction to Magnetic Material*, Second edition, p.531 (IEEE Press Wiley, New Jersey, 2009).
- K. R. Nikolaev, I. N. Krivorotov, E. D. Dahlberg, V. A. Vas'ko, S. Urazhdin, R. Loloee, and P. Pratt, Jr.: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4534 (2003).
- X. Li, H. Li, M. Jamali, and J. P. Wang: *AIP Adv.*, **7**, 125303 (2017).

2021年10月25日受理, 2022年5月9日再受理, 2022年5月31日採録

Co-Zr-Nb 膜を配置した MSL の磁気回路解析による回路定数の推定

Estimation of circuit parameters of MSL with Co-Zr-Nb film by magnetic circuit analysis

三上貴大・室賀翔[†]・田中元志

秋田大学大学院理工学研究科, 秋田県秋田市手形学園町 1-1 (〒010-8502)

T. Mikami, S. Muroga[†], and M. Tanaka

Graduate School of Engineering Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuen-machi, Akita-shi, Akita 010-8502, Japan

Electrical equivalent circuit parameters of a microstrip line (MSL) with a Co-Zr-Nb film as a noise suppressor were estimated by magnetic circuit analysis. First, the magnetic flux distribution in the cross section of the MSL with Co-Zr-Nb film was theoretically calculated to determine the magnetic flux path of the magnetic circuit. Second, the circuit parameters were calculated by the magnetic circuit analysis and compared with the values obtained by S-parameter measurement. The results are in good agreement, which indicates the feasibility of the estimation of the electrical equivalent circuit parameters of the MSL with the noise suppressor using the magnetic circuit analysis with the cross-sectional dimensions and material properties.

Keywords: noise suppressor, magnetic film, microstrip line, magnetic circuit analysis, circuit parameter

1. はじめに

大容量, 高速通信の進展に伴い, 電子機器の動作周波数が高周波数化, 多周波数化している。一方で, 機器内の回路の小型化, 高密度化が進んでいる。そのため, 素子や配線内に意図しない電磁結合が発生しやすくなり, 電磁ノイズによる感度抑圧や誤動作が問題になっている^{1, 2)}。その対策の1つとして, 磁性体の強磁性共鳴 (Ferromagnetic resonance, FMR) 損失^{3, 4)}を利用したノイズ抑制シート (Noise suppression sheet, NSS) が普及している⁵⁾。NSS は, 金属磁性粉を樹脂中に分散させた構造であり, 厚さは数十から数百 μm , 比透磁率は10–250程度である⁶⁾。NSS は, 回路や素子のレイアウトを変更せず, 周波数選択的にかつ高周波, 広帯域のノイズを抑制したいときに用いられる。一方で, その設計指針は確立されておらず, 実装はノウハウと試作の繰り返しや大規模数値解析に頼っている部分が多い。今後, 電子機器におけるノイズ抑制体と回路や配線との距離は, さらに近接することが予想され, ノイズ抑制体が回路特性に与える影響が大きくなると考えられる。そのため, ノイズ抑制体を含めた回路や配線の設計指針の構築が望まれている。

先行研究では, 回路や配線を模擬した伝送線路上にノイズ抑制体を配置し, 線路の S パラメータを測定し, その行列変換から線路の抵抗やインダクタンス等の回路パラメータを推定する手法について検討された^{7, 8, 9, 10)}。その結果, 測定あるいはそれを再現する電磁界シミュレーションを実施すれば, ノイズ抑制体を配置した伝送線路の回路パラメータや特性インピーダンス等を定量的に推定することが可能であることが示された。しかし, それらのパラメータと, ノイズ抑制体の複素透磁率を含めた材料パラメータならびに線路の寸法等の設計パラメータの明確化には至っておらず, 必要な周波数で十分なノイズ抑制効果を得るための材料設計指針

および, そのノイズ抑制体を適切に実装するための指針は構築されていない。

筆者らは, それらの指針の構築を目指し, ノイズ抑制体を配置した線路断面の材料および設計パラメータを用いて, その電気等価回路を構築する方法について検討してきた^{11, 12, 13)}。材料および設計パラメータと回路パラメータの関係を明らかにするためには, 線路から生じる磁束の経路の一部に, 複素透磁率をもつ磁性体が配置された空間の, 実効的な透磁率を考慮する必要がある。線路の周囲の空間の磁束分布を単純化した磁気回路解析を実施することにより, 実効的な透磁率が回路パラメータに与える影響の定量化を試みた。まず, 電磁ノイズ抑制体として Co-Zr-Nb 膜を配置したコプレーナ線路 (Coplanar waveguide, CPW) 断面の磁気回路解析より, 線路の抵抗とインダクタンスを推定した¹¹⁾。その推定値は実験値とおおよそ一致し, 寸法と材料特性のみから回路パラメータを定量的に導出できる可能性があることを示した。次に, CPW と構造が異なるマイクロストリップ線路 (Microstrip line, MSL) 上に, 寸法や材料を変化させた電磁ノイズ抑制体を配置した場合について検討した。その結果, MSL 断面の磁束分布を電磁界シミュレーションによって算出すれば, 波長共振の影響が小さい周波数帯では回路パラメータを推定できることを示した^{12, 13)}。しかし, ノイズ抑制体を配置するための設計指針を構築するためには, MSL 断面の磁束分布を解析的に算出する必要がある。

本研究では, 電磁ノイズ抑制体として Co-Zr-Nb 膜を配置した MSL 断面の磁束分布を, 断面寸法と材料パラメータのみを用いて解析的に算出する手法を検討する。Co-Zr-Nb 膜内の磁束の微分方程式より, Co-Zr-Nb 膜内の磁束密度が, 信号線直上における Co-Zr-Nb 膜内の磁束密度の $1/e$ (e : ネイピア数) 倍以上である範囲を算出する。その結果を用いて Co-Zr-Nb 膜を配置した MSL 断面の磁気回路を構築し, MSL の回路パラメータを算出した。その結果を実験値と比較することにより, その妥当性を検討する。

Corresponding author: S. Muroga (e-mail: muroga@gipc.akita-u.ac.jp).

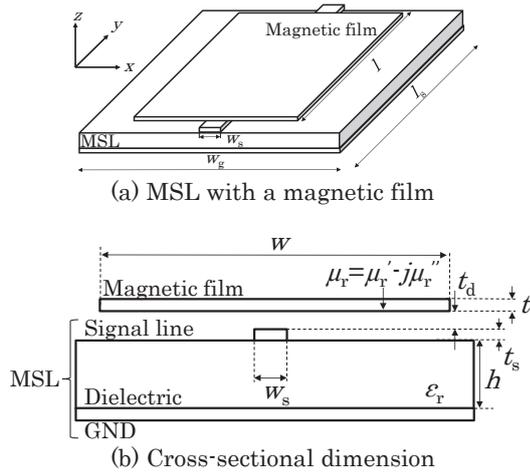


Fig. 1 Geometry of measured and calculated an MSL with a magnetic film (unit: μm).

2. Co-Zr-Nb 膜を配置した MSL

Fig. 1 に、評価対象である Co-Zr-Nb 膜を配置した MSL の構造および寸法を示す。比誘電率 9.8, 比透磁率 1, 厚さ $h=100\ \mu\text{m}$, $w_g=10,000\ \mu\text{m}$ のアルミナ基板上に、パッケージ内の配線を想定した寸法をもつ MSL を試作した。その寸法は、信号線幅 $w_s=95\ \mu\text{m}$, 厚さ $t_s=3\ \mu\text{m}$, 長さ $l_s=10,000\ \mu\text{m}$ である。MSL は、磁性膜を配置しない場合に $50\ \Omega$ 整合するように設計した。Co-Zr-Nb 膜は、幅 $w=5,000\ \mu\text{m}$, 長さ $l=9,000\ \mu\text{m}$, 厚さ $t=1\ \mu\text{m}$ であり、MSL の直上に配置した。このとき、Co-Zr-Nb 膜と MSL の垂直距離 t_d は、電磁界シミュレータを用いたフィッティングにより、 $17\ \mu\text{m}$ と推定した¹³⁾。

Co-Zr-Nb 膜は、RF スパッタ法でガラス基板上に製膜したものをを用いた。Fig. 2 に Co-Zr-Nb 膜の比透磁率 $\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$ を示す¹⁴⁾。透磁率の実部 μ_r' は低周波帯で 600 程度、虚部 μ_r'' は FMR 周波数 $1.05\ \text{GHz}$ で 900 程度である。Co-Zr-Nb 膜の抵抗率は $1.2\ \mu\Omega \cdot \text{m}$ である。

Co-Zr-Nb 膜を配置した MSL の伝送特性をネットワークアナライザ (Keysight, N5224A) を用いて測定した。電力 $-5\ \text{dBm}$ を給電し、反射特性として S_{11} と S_{22} , 透過特性として S_{21} と S_{12} をそれぞれ測定した。測定結果を用いて、Fig. 3 に示す磁性膜を配置した伝送線の等価電気回路を仮定することにより、回路パラメータを算出した。

3. Co-Zr-Nb 膜内の磁束分布の解析

Fig. 4 に MSL 断面の主要な磁束経路を示す。 φ_0 は信号線から生じる全磁束, g は誘電体と Co-Zr-Nb 膜間の距離 ($g = t_d + t_s$) を表す。 w_m は磁束が分布する範囲 (垂直方向の磁束経路の磁路の幅の一部) を示し、MSL 断面の磁束分布を考慮して算出する必要がある。そこで、 w_m の算出のために、磁気ヘッドのインダクタの磁束分布解析に関する知見を利用する¹⁵⁾。Fig. 4 における 1 から 4 の磁束経路に沿って、アンペールの法則を適用すると、以下に示す磁性膜内の信号線幅方向 (x 方向) に平行な磁束 $\varphi_x(x)$ の微分方程式が得られる¹⁵⁾。

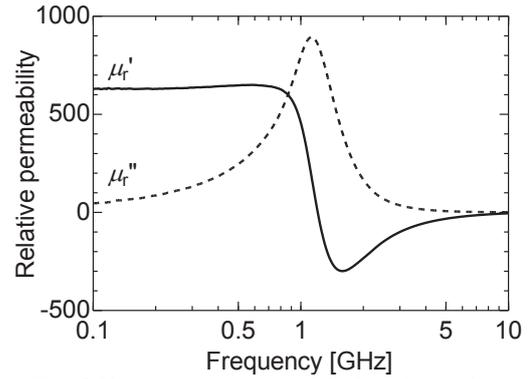


Fig. 2 Frequency characteristics of relative permeability of $1\text{-}\mu\text{m}$ -thick Co-Zr-Nb film.

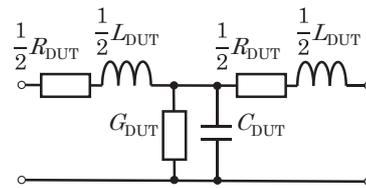


Fig. 3 Lumped electrical equivalent circuit for an MSL with a magnetic film.

$$\frac{d^2 \varphi_x(x)}{dx^2} - \frac{\varphi_x(x)}{w_m^2} = -\frac{a}{w_m^2} I \quad (1)$$

(1)式の方程式の解として、磁性膜内の膜幅方向の磁束密度 $B_x(x)$ を次式の通り表すことができる。

$$B_x(x) = B_{0x} e^{-\frac{x}{w_m}} \quad (2)$$

ここで、 B_{0x} は $B_x(x)$ の最大値であり、信号線端部直上における $B_x(x)$ の値である。この式より、 w_m は Co-Zr-Nb 膜内の磁束密度が B_{0x} の $1/e$ 倍以上である範囲を示す。この w_m は、Fig. 4 に示す寸法と材料パラメータから次式で算出することができる^{13), 14)}。

$$w_m = \sqrt{\frac{g}{\frac{a}{\mu_r t} + \frac{1}{h}}} \quad (3)$$

ここで、 a は全磁束に対する磁性膜内に流入する磁束の割合を表す。 a を定量的に算出するためには、Fig. 4 の磁束経路の他に、磁性膜外の漏洩磁束を考える必要がある。

Fig. 5 に磁性膜外の漏洩磁束を考慮した MSL 断面の磁気回路を示す。 φ_m は磁性膜内に流れる磁束, φ_d は磁性膜下部の漏洩磁束, $\varphi_{a1}, \varphi_{a2}$ は磁性膜上部の漏洩磁束, φ_0 は全磁束を示す。このとき、 a は次式の通り表すことができる。

$$a = \frac{\varphi_m}{\varphi_d + \varphi_m + \varphi_{a1} + \varphi_{a2}} \quad (4)$$

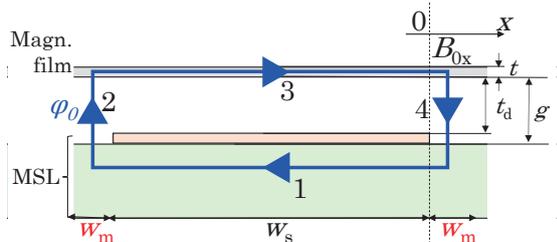
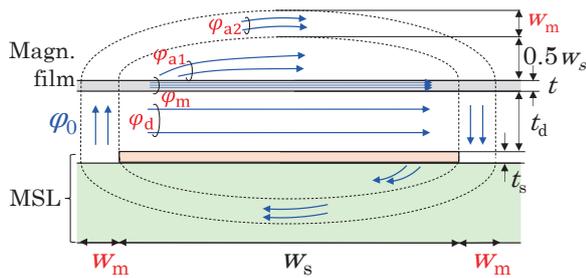


Fig. 4 Magnetic flux path of an MSL with a magnetic film. The signal line edge is $x=0$, and the magnetic flux density B_{0x} at that point is the maximum value. w_m is the distance of x direction until the B_{0x} becomes B_{0x}/e . e : Napier number.



(a) Path of magnetic flux

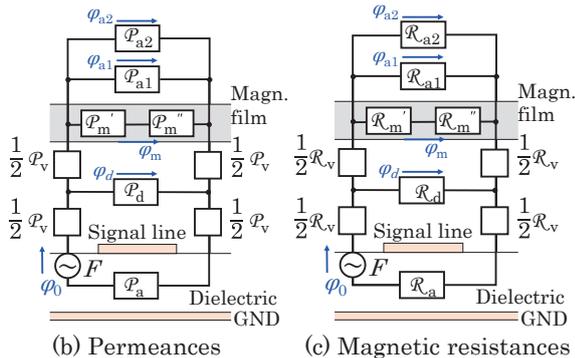


Fig. 5 Magnetic circuit of an MSL with a magnetic film considering magnetic flux leakage.

各磁束量は、Fig. 5(b)に示すMSL断面における各磁路のパーミアンスを用いて計算した。各パーミアンスは、仮定磁路法を用いて以下のように計算できる。

$$P_{a2} = \frac{0.64\mu_0 w_m \Delta l}{w_s + w_m} \quad (5)$$

$$P_{a1} = 0.264\mu_0 \Delta l \quad (6)$$

$$P_m = \frac{\mu_0(\mu_r' - j\mu_r'')t\Delta l}{w_s + w_m} \quad (7)$$

$$P_d = \frac{\mu_0 t_d \Delta l}{w_s + w_m} \quad (8)$$

ここで、 Δl は伝送線路の長さ方向 (y 方向) の微小長さである。なお、 P_{a2} については、 $0.5w_s + w_m < h$ が成り立つ必要がある¹⁶⁾。こ

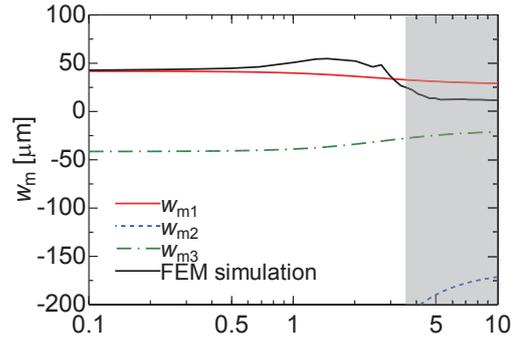


Fig. 6 Calculated w_m .

これらのパーミアンスを用いて、磁束の分流則を(4)式に適用すると、次式の通り、 a を求められる。

$$a = \frac{\mu_r t}{\mu_r t + t_d + 0.26(w_s + w_m) + 0.64w_m} \quad (9)$$

式より、 a は w_m の関数であることがわかる。 a を(2)式に代入して、 w_m について整理すると、 w_m に関する三次方程式が次式のように得られる。

$$w_m^3 + m w_m^2 + n w_m + o = 0 \quad (10)$$

ここで、 m 、 n 、 o は w_m 以外の寸法や材料パラメータをまとめた係数であり、それぞれ以下の式で表される。

$$m = \frac{h + \mu_r t + t_d + 0.26w_s}{0.90} \quad (11)$$

$$n = -gh \quad (12)$$

$$o = \frac{-gh(\mu_r t + t_d + 0.26w_s)}{0.90} \quad (13)$$

この三次方程式を、解の公式(カルダノの公式¹⁷⁾)を用いて解き、 w_m の3つの解(w_{m1} 、 w_{m2} 、 w_{m3})を算出した。ここでは、位相の影響を無視するため、 w_m の実部を計算した。

Fig. 6に算出した w_m の周波数特性を、電磁界シミュレータ(Ansys® HFSS™, Ansys Inc.)の結果と比較して示す。Fig. 6から、0.1–3.5 GHzの範囲で、 w_{m1} が電磁界解析と概ね一致した。 w_{m2} 、 w_{m3} は、0.1–10 GHzの範囲で負の値を示したため、解として不適であると判断した。一方で、3.5 GHz以上の周波数において、 w_{m1} は電磁界解析の結果と差異が生じた。これは、高周波帯ではFMRによって磁性膜の透磁率が低下し、磁路をFig. 5(c)に示す磁気回路では近似できなくなるためと考えられる。これまでの検討で、この断面寸法で得られる実効的なFMR周波数は約3 GHzであることは既に明らかである^{12), 13)}。そこで、算出した w_{m1} を w_m として磁気回路解析を実施し、3.5 GHz以下の周波数帯域において、その結果を実験値と比較することにより、提案する磁束分布の解析方法の妥当性を評価する。

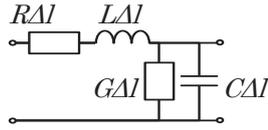


Fig. 7 Per-unit-length electrical equivalent circuit for an MSL with a magnetic film.

4. 回路パラメータの推定

4.1 磁気回路から電気回路への変換

第3章で算出した w_m を用いて磁気回路解析を行い、回路パラメータを導出した。導出には Fig. 5 (c) に示す磁気回路を用いた。各磁気抵抗は、

$$\mathcal{R}_a = \left(\frac{1}{\mathcal{R}_{a1}} + \frac{1}{\mathcal{R}_{a2}} \right)^{-1} = \left(0.26\mu_0\Delta l + \frac{0.64\mu_0\Delta l}{\frac{w_s}{w_m} + 1} \right)^{-1} \quad (14)$$

$$\mathcal{R}_m = \frac{1}{\mu_n(\mu_r' - j\mu_r'')} \frac{w_s + w_m}{t_m\Delta l} \quad (15)$$

$$\mathcal{R}_d = \frac{1}{\mu_0} \frac{w_s + w_m}{t_d\Delta l} \quad (16)$$

$$\mathcal{R}_v = \frac{1}{\mu_0} \frac{t_d}{w_m\Delta l} \quad (17)$$

と表され⁹⁾、それぞれ計算することができる。ここで、起磁力 F から見た回路全体の合成磁気抵抗 \mathcal{R}_t は、

$$\mathcal{R}_t = \mathcal{R}_a + \mathcal{R}_v + \left[\frac{1}{\mathcal{R}_d} + \left\{ \mathcal{R}_v + \left(\frac{1}{\mathcal{R}_m} + \frac{1}{\mathcal{R}_a} \right)^{-1} \right\}^{-1} \right]^{-1} \quad (18)$$

と表される。ここで、複素透磁率を含む磁性膜内の磁気抵抗 \mathcal{R}_m によって、 \mathcal{R}_t は以下のように複素数で表現できる¹⁸⁾。

$$\mathcal{R}_t = \mathcal{R}_t' + j\mathcal{R}_t'' \quad (19)$$

一方、磁気回路に流れる磁束 φ_0 と起磁力 F を用いて、磁気回路におけるオームの法則は、

$$F = \mathcal{R}_t \varphi_0 \quad (20)$$

と表わされる。さらに、インダクタンス L の配線に電流 I が流れるとき、全磁束 φ_0 は、

$$\varphi_0 = LI \quad (21)$$

であることから、MSLの信号線とグラウンドを流れる電流 I で形成されるループ電流を起磁力と考えると、起磁力は信号線に流れ

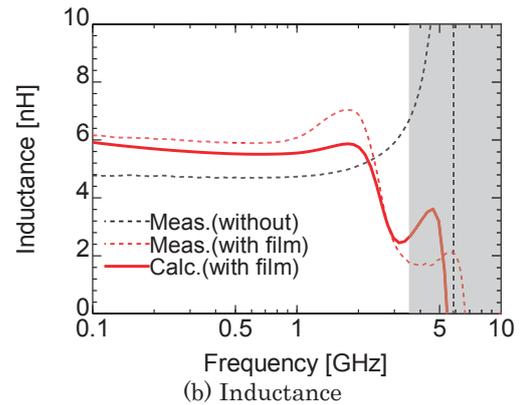
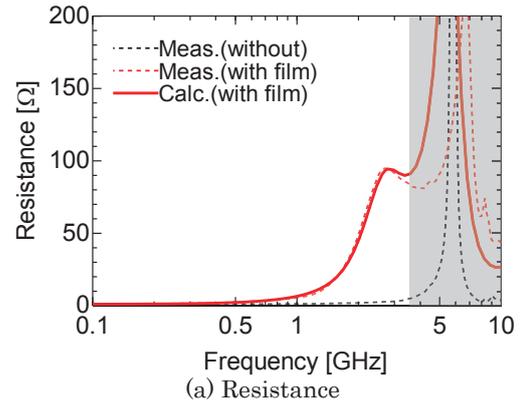


Fig. 8 Comparison of circuit parameters.

る電流と等価である ($F = I$)。 (20), (21)式より、単位長さあたりのインダクタンス L は、

$$L = \frac{1}{\mathcal{R}_t\Delta l} = L_m' - jL_m'' \quad (22)$$

と求められ¹⁹⁾、 L_m' 、 L_m'' は、それぞれ次の式で表現される。

$$L_m' = \frac{\mathcal{R}_t'^2}{(\mathcal{R}_t'^2 + \mathcal{R}_t''^2)\Delta l} \quad (23)$$

$$L_m'' = \frac{\mathcal{R}_t''^2}{(\mathcal{R}_t'^2 + \mathcal{R}_t''^2)\Delta l} \quad (24)$$

これを、Fig. 7に示す伝送線路の等価電気回路に代入して、直列インピーダンス Z_{RL} を算出した。

$$Z_{RL} = R + j\omega L = (R + \omega L_m'') + j\omega L_m' \quad (25)$$

ここで、 R は伝送線路の配線抵抗やCo-Zr-Nb膜で発生した渦電流損失などの、FMR損失以外の損失の影響を考慮した抵抗値であり、 $\omega L_m''$ はFMR損失による抵抗の増分と考える。 L_m' はCo-Zr-Nb膜を配置した伝送線路のインダクタンスである。

4.2 実験値との比較

提案した磁気回路解析の妥当性を評価するために、算出した抵抗とインダクタンスを、3.5 GHz以下の周波数帯域において、実験値と比較した。ただし、実験では、測定対象全体

の回路パラメータを集中定数として求めているため、計算値についても、抵抗 R_{DUT} とインダクタンス L_{DUT} を算出した。Fig. 8 にそれぞれの周波数特性を示す。なお、いずれの測定結果においても、5 GHz 付近で急峻な変化が得られているのは波長共振によるものであると考えられる。

Fig. 8(a)について、Co-Zr-Nb 膜を配置しない場合の測定値は、低周波帯から 5 GHz までほとんど 0 であり、ほぼ一定値を示した。Co-Zr-Nb 膜を配置した場合、1 GHz 付近で周波数の増加に対して急峻に増加した。これは磁性膜内で発生する渦電流による損失と考えられる。さらに、2.7 GHz 付近で極大値が得られた。これは、Co-Zr-Nb 膜の比透磁率の虚部の周波数特性と定性的に一致するため、実効的な FMR による損失の影響と考えられる。

Fig. 8(b)について、Co-Zr-Nb 膜を配置しない場合の測定値は、低周波帯域では 4.8 nH 程度で周波数に対して一定値である。Co-Zr-Nb 膜を配置した場合、1 GHz 以下の周波帯域ではインダクタンスは 6.2 nH 程度となり、Co-Zr-Nb 膜を配置しない場合と比較して増加した。一方、2—4 GHz 帯域では、周波数の増加に伴い減少した。これは、Co-Zr-Nb 膜の比透磁率の実部の周波数特性と定性的に一致するため、実効的な FMR による透磁率の低下の影響と考えられる。いずれも回路パラメータの推定値は、0.1—3.5 GHz の周波数帯で実験値と概ね一致した。

5. まとめ

ノイズ抑制体を含めた伝送線路の設計指針構築を目指し、Co-Zr-Nb 膜を配置したマイクロストリップ線路 (MSL) 断面の磁束分布を解析的に算出し、磁気回路解析から算出した回路パラメータを実験値と比較してその妥当性を評価した。その結果、実効的な強磁性共鳴 (FMR) 周波数以下で実験値と概ね一致した。これは、Co-Zr-Nb 膜を配置した MSL 断面の磁束分布から回路パラメータを解析的に算出できる可能性を示している。この成果は、電磁ノイズ抑制体が回路に与える影響を定量的に算出できるようになるため、電子機器に実装する上での設計に有用である。今後は、提案手法の適用範囲の明確化、必要な周波数帯で十分なノイズ抑制量を得られるノイズ抑制体を配置した伝送線路の設

計指針の構築を目指す。

謝辞 本研究の一部は、科研費 20K04497、村田学術振興財団、および東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究の助成を受けた。

References

- 1) H. Kogure, and Y. Kogure: *Denjiha noizu toraburu taisaku* (in Japanese), Seibundo Shinko Publishing, Tokyo, p.207 (2010).
- 2) T. Harada, O. Fujihara, Y. Taka, E. Hariya, O. Hashimoto, S. Ishigami, H. Yamamoto, M. Ohshima, and K. Kobayashi: *Denji noizu hassei mekanizumu & denji noizu wo kokuhuku suru hou* (in Japanese), Mimatsu, Tokyo, p.24 (2011).
- 3) M. Sato, E. Yoshida, H. Sugawara, and Y. Shimada: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **20**, 421, (1996).
- 4) M. Yamaguchi, K.H. Kim, T. Kuribara, and K.I. Arai: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 3183, (2002).
- 5) S. Yoshida, H. Ono, S. Ando, F. Tsuda, T. Ito, Y. Shimada, M. Yamaguchi, K. Arai, S. Ohnuma, and T. Masumoto: *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 2401, (2001).
- 6) TOKIN Corporation: "BUSTERAID Vol.3," https://www.tokin.com/product/pdf_dl/busteraid.pdf, p.1, (As of December 24, 2020).
- 7) B. Nasiri, A. Errkik, J. Zbitou, A. Tajmouati, L. E. Abdellaoui and M. Latrach: *Int. J. of Microw. and Opt. Technol.*, **13**, pp.32-39, (2018).
- 8) P. Garga, and P. Jaina: *J. Commun. Technol. Electron.*, **63**, 1424, (2018)
- 9) M. Moniruzzaman, M. T. Islam, M. R. Islam, N. Misran and M. Samsuzzaman: *Results in Phys.*, **18**, 103248, (2020).
- 10) S. Muroga, Y. Endo, M. Takamatsu and H. Andoh: *IEEE Trans. Magn.*, **54**, 8001204, (2018).
- 11) S. Muroga, Y. Endo, and M. Tanaka: *J. Electron. Mater.*, **48**, 1342 (2019).
- 12) T. Mikami, S. Muroga and M. Tanaka: *IEEJ Trans. Fund. Mater.*, **140**, 595, (2020).
- 13) T. Mikami, S. Muroga, M. Tanaka, Y. Endo, S. Hashi and K. Ishiyama: *IEEE Trans. Magn.*, **58**, 6100205 (2022).
- 14) J. Ma, S. Muroga, Y. Endo, S. Hashi, H. Yokoyama, Y. Hayashi, and K. Ishiyama: *IEEE Trans. Magn.*, **54**, 1, (2018).
- 15) R.E. Jones: *IEEE Trans. Magn.*, **14**, 509, (1978).
- 16) D. J. Sanson: *IEEE Trans. Magn.*, **12**, 230, (1976).
- 17) K. Ueno: *Iwanami kouza gendai suugaku eno nyumon dai 8 kan daisu nyumon 2* (in Japanese), Iwanami Shoten, Tokyo, p.231, (1996).
- 18) Y. Sakaki: *Jikikougaku no kiso to ouyou* (in Japanese), Corona Publishing, Tokyo, p.134, (1999).
- 19) K. Ohta: *Jikikougaku no kiso 2 -jiki no ouyou-* (in Japanese), Kyoritsu Shuppan, Tokyo, p.304, (1973).

2021年11月9日受理, 2022年5月14日採録

緩衝溶液中の磁気ナノ粒子の磁気特性評価とイメージングへの応用

Evaluation of magnetic properties of magnetic nanoparticles in buffer solution for Magnetic Particle Imaging

野村航大^{a)†}・山内一輝^{a)}・鷲野将臣^{a)}・松田哲也^{a)}・岡田泰行^{a)}・進泰彰^{a)}
清野智史^{b)}・中川貴^{b)}・紀和利彦^{c)}・殿岡俊^{a)}

^{a)} 三菱電機株式会社先端技術総合研究所, 兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1 (〒661-8661)

^{b)} 大阪大学工学研究科, 大阪府吹田市山田丘 2-1 (〒565-0871)

^{c)} 岡山大学学術研究院ヘルスシステム統合科学学域, 岡山県岡山市北区津島中 1-1-1 (〒700-0082)

K. Nomura^{a)†}, K. Yamauchi^{a)}, M. Washino^{a)}, T. Matsuda^{a)}, Y. Okada^{a)},
Y. Susumu^{a)}, S. Seino^{b)}, T. Nakagawa^{b)}, T. Kiwa^{c)}, and S. Tonooka^{a)}

^{a)} Mitsubishi Electric Corp., 8-1-1 Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki, Hyogo 661-8661, Japan

^{b)} Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

^{c)} Okayama University, 1-1-1 Tsushimanaka, Okayama Kita-ku, Okayama 700-0082, Japan

Magnetic Particle Imaging (MPI) is an imaging modality that directly detects the nonlinear response of magnetic nanoparticles (MNPs). Spatial encoding is realized by saturating MNPs almost everywhere except in the vicinity of a special point called the field free point (FFP) using a static magnetic field. Recently, it has been shown that the sensitivity of MPI can be significantly improved using a simultaneous encoding scheme by scanning with a field free line (FFL) instead of FFP. The MPI with FFL device was developed using a neodymium magnet and an iron yoke to image the object with small amount of magnetic nanoparticle such as in biological systems. The magnetization response of magnetic nanoparticles in biological systems was studied using the developed MPI device. We developed the imaging system that can evaluate the magnetic signal and relaxation time of magnetic moments which is reflected by core and hydrodynamic size of MNPs. We found that iron concentration changes the MNP size, and then the relaxation time is varied.

Key words: magnetic particle imaging, magnetic nano particles, Brownian relaxation, Neel relaxation

1. はじめに

超常磁性を有する磁気ナノ粒子をトレーサーとして体内に注入し、外部から磁気ナノ粒子の交流磁化信号をすることで、がんなどの疾病領域をイメージングする磁気粒子イメージング (Magnetic particle imaging; MPI) が医療画像診断技術として注目されている¹⁾。MPIは機能的な画像を取得できる点でも注目されているが、機能的画像診断の代表的なモダリティである陽電子放出断層撮影 (Positron Emission Tomography; PET) とは異なり放射線被ばくがないため、PET に代わる非侵襲な機能画像診断装置として期待されている。機能画像診断はがんや認知症などの診断だけでなく、生体機能や薬剤動態の解明にも用いることが期待され、近年では、MPIの実用化に向けて溶液中の磁性ナノ粒子の交流磁化特性などの動的特性についても精力的に研究されている²⁾。例えば、生体内のように塩濃度が異なる環境に磁気ナノ粒子が存在する場合、磁気ナノ粒子の凝集状態が変化し、磁化応答における信号強度および緩和時間が変化することが報告されている²⁾。

我々の研究グループでは生体内の病態に特異的に結合する機能的磁気ナノ粒子と、機能的磁気ナノ粒子を用いたイメージング装置の開発に取り組んでおり生体中の磁気粒子状態毎に信号弁別する手法についても検討している。本稿では開発した生体イメージング用の MPI 装置の概要、および開発した MPI 装置を用いて生体内

における磁気ナノ粒子の磁化応答の挙動について、緩衝溶液中の磁気ナノ粒子を用いて検証した結果、および磁気ナノ粒子の緩和時間差を用いたイメージング手法について開発した結果を詳述する。

2. 磁気粒子イメージング (MPI)

2.1 Field free line MPI

MPI 装置は、ゼロ磁場を有する静磁場領域を生成する勾配磁場源 (永久磁石やコイル)、交流磁場を印加する励磁コイルから構成される。勾配磁場中のゼロ磁場近傍に磁気ナノ粒子が存在する場合は、印加した交流磁場により磁気ナノ粒子の磁化が変動するため受信コイルに誘導起電力が生じるため信号が検出される¹⁾。磁気ナノ粒子が勾配磁場中の有磁場領域に存在する場合は、磁気ナノ粒子の磁化が静磁場により飽和するため磁気ナノ粒子からの信号は検出されなくなる¹⁾。この現象を利用し、ゼロ磁場を有する静磁場領域を走査すれば、磁気ナノ粒子の 3 次元分布を画像化できることになる¹⁾。磁性ナノ粒子からの信号は、印加する交流磁場の基本波だけでなく、磁化率曲線の非線形性に伴い、奇数次の高調波信号が得られる⁴⁾。印加する交流磁場の大きさが数十 mT であるのに対して、検出する磁化信号は、pT レベルの磁場強度である。磁気ナノ粒子からの磁化信号と励磁場の分離を容易にするため、ロックインアンプを用いて同期検波によって高調波信号を検出する手法が用いられる⁵⁾。

Corresponding author: K. Nomura

(e-mail: Nomura.Kota@cw.MitsubishiElectric.co.jp).

本研究で用いる MPI 装置の概観図とシステムダイアグラムを Fig. 1 に示す。本装置はコの字型の鉄心と永久磁石を組み合わせたマグネットを対向配置することによりライン上のゼロ磁場領域を形成する Field free Line (FFL) 方式を採用している。FFL 方式は点状のゼロ磁場領域を形成する Field free point (FFP) 方式と比較して、信号取得領域が広く、検出される信号強度が高い。我々の研究グループは、磁気ナノ粒子量が少ない対象物（例えば珪藻などの磁気粒子の移行が困難なターゲット）のイメージングを目的とするため、FFL 方式を選定した。励磁コイルと受信コイルを一体としたコイルシステムとサンプル（マウス等）を同時に並進、サンプルのみを回転走査することで投影データを取得し横断像を再構成する。勾配磁場強度は対向するマグネット間距離を変えることにより 1~4 T/m に連続的に可変できる。励磁コイルにより励磁される交流磁場は周波数が 500 Hz 時に振幅は約 30 mT-p である。また、開発した MPI 装置はロックインアンプを用いて、励磁コイルの通電電流を参照して、計測される MPI 信号の位相差を算出することができる。位相差情報は計測機器の時定数や磁気ナノ粒子の緩和時間によって決まるため、位相差を用いることで磁気ナノ粒子の緩和時間変化を評価することやノイズとの弁別を行うことができる。

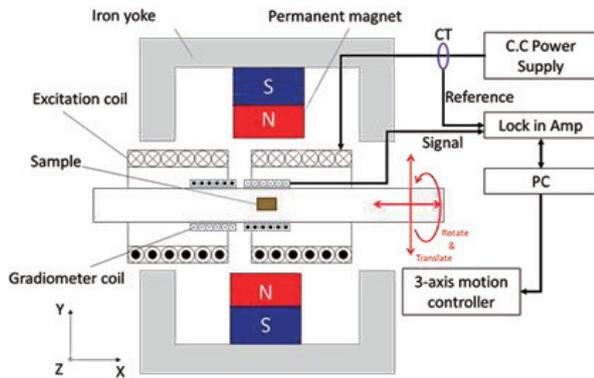
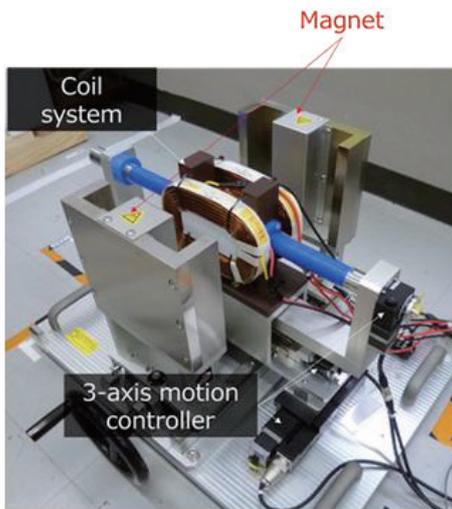


Fig. 1 Picture and Illustration of developed system.

2.2 磁気粒子特性と MPI 信号の比較

磁気ナノ粒子に交流磁場を印加した時の磁化応答は、粒子内での磁気モーメントの回転によるネール磁気緩和 (τ_N) と溶液中での粒子自身の回転によるブラウン磁気緩和 (τ_B) で決定される⁶⁾。磁気緩和時間 (τ_E) は、前述の2種類の緩和時間より以下の式で表すことができる^{6),7)}。

$$\tau_N = \tau_0 \exp(\pi K d_c^3 / 6k_B T). \quad (1)$$

$$\tau_B = \pi \eta d_H^3 / 2k_B T. \quad (2)$$

$$\tau_E = \tau_N \tau_B / (\tau_N + \tau_B). \quad (3)$$

ここで、 d_c , d_H はそれぞれ磁気ナノ粒子のコア粒径および流体力学的粒径、 η は溶媒の粘度、 K は磁気異方性エネルギー一定数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す。MPI 装置が検出する高調波信号は、粒子状態の同じ、すなわち d_c , d_H が同じ場合、緩和時間が等しいことから開発した MPI 装置が算出する信号位相に変化は生じない。一方、MPI 装置が検出する高調波信号強度は、磁気粒子の磁化総量に比例することが報告されている⁵⁾。

磁気分離により収集された磁化応答性の高い成分は、鉄量あたりの磁化が高くなることが報告されている⁷⁾。開発した MPI 装置の性能評価を行うために Fig. 2 に示す永久磁石を用いた簡易な磁気分離手法にて Ferucarbotran (名糖産業) を磁気的に分離し、永久磁石に集まった磁場応答性の高い成分を抽出した磁気ナノ粒子を Ferucarbotran_Magnetic (FcM)、上澄み成分を Ferucarbotran_Negative fraction (FcN) と示す。磁気分離によって得られた FcM, FcN の直流磁化率測定結果を Fig. 3 示す。比較対象として、磁気特性が Ferucarbotran とほぼ同等である Resovist[®] の直流磁化率測定結果も Fig. 3 に併記した。開発した MPI 装置を用いて、FcM, FcN, Resovist[®] の MPI 信号を取得し、信号強度と位相について評価を行った。3 次高調波の信号強度を Fig. 4、位相を Fig. 5 に示す。FcM の MPI シグナル値は Resovist[®] の約 1.9 倍を示し、磁化応答性の向上により MPI 信号強度も増加することを確認できた。MPI 信号取得時に励磁した交流磁場強度における磁化と 3 次高調波信号の関係を Fig. 6 に示す。鉄量あたりの磁化量に対して MPI 信号も線形に増大していることが確認された。一方で、位相は各サンプルに有意な差は見られなかったことから磁気分離によって弁別される粒子の粒径にも有意な差は見られないと考えられる。

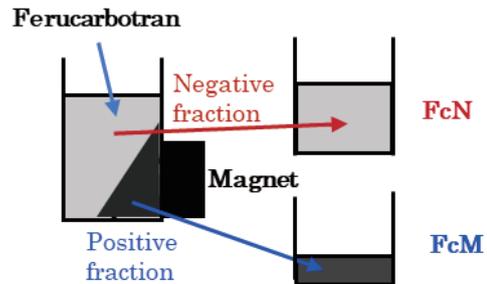


Fig. 2 Schematic figure of the preparation of magnetically fractionated MNPs from Ferucarbotran.

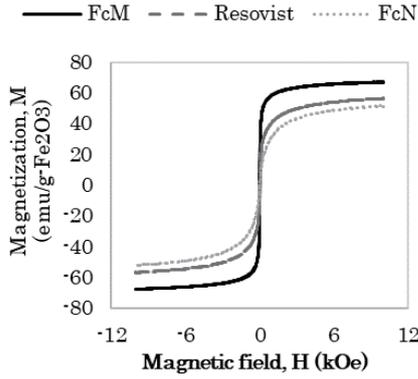


Fig. 3 Static M-H curves of Resovist® and magnetically fractionated MNPs from Ferucarbotran (FcM, FcN).

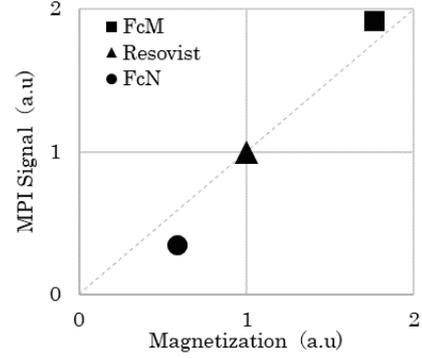


Fig. 6 Relationship between MPI signal and magnetization.

3. 生体内磁気ナノ粒子の MPI 信号

生体内に存在する磁気ナノ粒子を対象とした磁気ナノ粒子イメージングを行うため、系内の塩濃度が磁気ナノ粒子の磁化応答に及ぼす影響を評価することとした。

生体内の塩濃度状態を模擬するため、ダルバッコリン酸緩衝生理食塩水(Merck 製 PBS Buffer 溶液)を用いて FcM を希釈したサンプルを作成し MPI 信号を取得した。生体内の塩濃度と同程度を模擬した条件として 10 倍濃度の PBS Buffer 溶液と FcM との体積比を 1:9 で混合したサンプル (BUFFER 1) と、塩濃度が過剰な場合を模擬した条件として体積比を 5:5 で混合したサンプル (BUFFER 5) を作成した。作成した磁気ナノ粒子サンプルの外観写真を Fig. 7 に示す。FcM は磁気ナノ粒子が分散しており沈殿等は見られないが、PBS Buffer 容器にて希釈したサンプルは磁気ナノ粒子の凝集が生じ沈殿している様子が確認できた。MPI 信号と信号位相を計測して信号強度と緩和時間の評価を行う。開発した MPI 装置が算出する信号の位相差は、計測機器の時定数による影響を含むため緩和時間の絶対値を評価することは困難であるが、磁気ナノ粒子サンプルごとの位相差を評価することで緩和時間の変動を評価することができる。

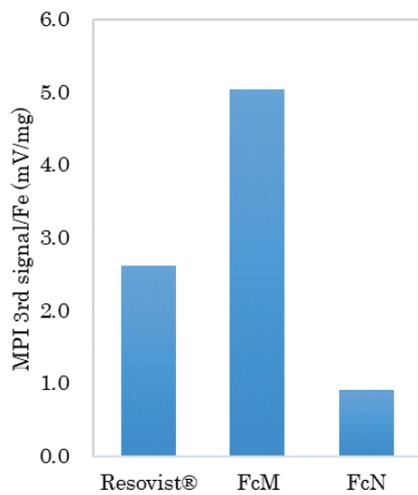


Fig. 4 Measurement results of the 3rd harmonic signal intensity.

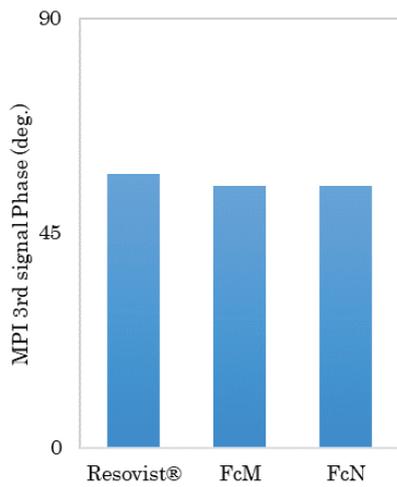


Fig. 5 Measurement result of the phase of the 3rd harmonic signal.

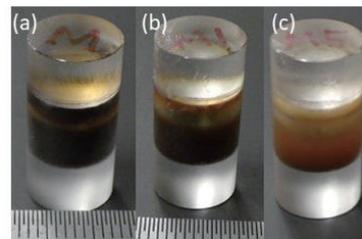


Fig. 7 Magnetic particle sample. (a) Ferucarbotran Magnetic (FcM) is a magnetic nanoparticle obtained by magnetically separating Ferucarbotran and extracting components with high magnetic field response collected in a permanent magnet. (b) Sample (BUFFER 1) in which the volume ratio of FcM to 10 times the concentration of PBS Buffer solution was mixed at 1: 9 under conditions simulating the same level of salt concentration biological systems. (c) Sample (BUFFER 5) was mixed at a volume ratio of 5: 5 under simulated conditions for salt concentration excessive.

4. 信号強度と緩和時間の評価

各サンプルの高次高調波信号計測結果を Fig. 8, 3 次高調波の位相算出結果を Fig. 9 に示す. PBS Buffer の添加により生じた磁気ナノ粒子の凝集状態変化とともに MPI 信号強度が減衰していることが Fig.8 より確認できる. 一方で, FcM の位相を基準として, BUFFER 1 は早くなり, BUFFER 5 は遅延していることが Fig. 9 より確認できる. ロックインアンプを用いた位相計測は, 磁気粒子からの信号応答以外にも計測系の信号伝搬特性の影響も重畳する. そのため磁気粒子の緩和時間に起因する位相変化のみを絶対値として評価することは難しい⁹⁾. 一方で, 計測系の構成を変えることなく異なる磁気粒子の信号を比較する場合, 位相の変化は磁気粒子の緩和時間に起因する位相差のみを抽出することができるため位相差と検出周波数から相対評価することが可能となる. FcM を基準とした場合, FcM と測定サンプルの緩和時間差 $\Delta \tau_E$ は以下の式を用いて算出できる.

$$\Delta \tau_E = (\theta_{\text{sample}} - \theta_{\text{FcM}}) / (360 f i) \quad (4)$$

$\theta_{\text{sample}}, \theta_{\text{FcM}}$ は各サンプルの信号位相, f は高調波の周波数を示す. ここで測定される位相差は 360° の周期条件にて表現されるため 1 周期以上の緩和時間差が生じた場合は適切に評価することができない. MPI で一般的に用いられる周波数 25kHz の 3 次高調波を用いる場合, 1 周期は $13 \mu\text{sec}$ と磁気粒子緩和時間と漸近しており評価が難しい. 一方で本装置は約 500Hz の励磁場を用いることから, 3 次高調波の 1 周期が $600 \mu\text{sec}$ 以上と磁気粒子の緩和時間より十分長いので位相差による緩和時間差の評価が可能となる.

緩和時間差 $\Delta \tau_E$ と磁気粒子径の関係性を評価するため, 各サンプルの d_H を DLS (Dynamic Light Scattering) により測定した. BUFFER 5 は磁気粒子の沈降が生じたため d_H を測定できなかった. FcM は Fig.3 に示す M-H curves から d_c の粒径分布を算出し, ピークとなる粒径を表記する⁹⁾. BUFFER 1 と FcM の位相差から得られた緩和時間差から BUFFER 1 の d_c 算出した. 各サンプルの $d_c, d_H, \Delta \tau_E$ を Table 1 に示す. サンプルの目視結果から磁気ナノ粒子の凝集が生じていることは明らかであり, d_H が大きくなることと合致する. BUFFER 1 と BUFFER 5 において緩和時間差の符号が反転している. すなわち FcM よりも緩和時間が BUFFER 1 は早く, BUFFER 5 は緩和時間が遅い. BUFFER 1 の磁気粒子は d_c が小さくなり τ_N が短くなることによってネール緩和が支配的となり τ_E も短くなったと考えられる. 一方で BUFFER 5 は磁気粒子の沈降が激しくなったことから d_H が大きくなっていることは明らかであることと, 緩和時間が長くなることから d_c は BUFFER 1 よりも大きくなりブラウン緩和が支配的になることが想定される. 溶媒のイオン状態によって d_c, d_H の状態が変化し緩和時間の変化が生じて MPI 信号強度と位相に変化が生じることを確認した.

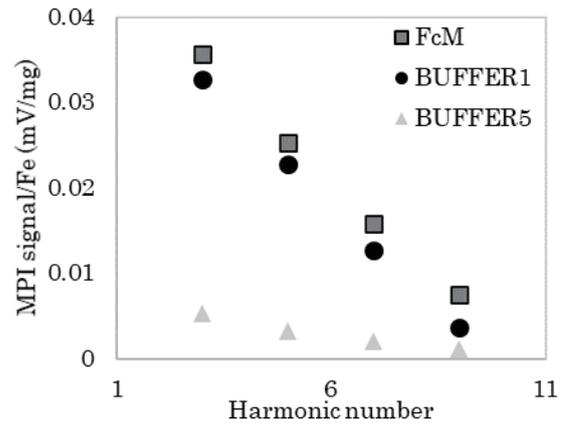


Fig. 8 Strength of harmonic MPI signal intensity under an ac excitation field with frequency $f = 461 \text{ Hz}$.

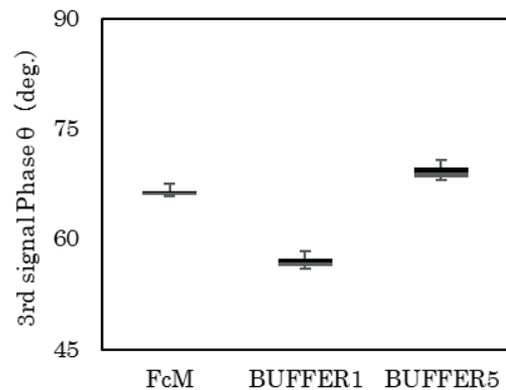


Fig. 9 Relationship between aggregation state of MNPs and phase of 3rd harmonic signal under an ac excitation field with frequency $f = 461 \text{ Hz}$.

Table 1 Result of particle size estimated from relaxation time difference estimated from phase difference.

Sample	d_H (nm)	d_c (nm)	$\Delta \tau_E$ (μsec)
FcM	54	24	-
BUFFER 1	95	21	-19.0
BUFFER 5	N.A.	-	+5.43

5. 緩和時間差を用いたイメージング手法の検討

FcM と BUFFER 1 の MPI 信号検出時のリサージュ曲線と 2 つのサンプルをイメージングした結果を Fig.10 に示す. 磁気ナノ粒子を生体等に投与した場合, 塩濃度の変化に伴う粒子径変化によって緩和時間の差が生じることが確認できた. また生体イメージングにおいては, 目標となる病態に磁気ナノ粒子を結合もしくは集積させるため, 生体組織内に浮遊している磁気ナノ粒子とは緩和時間の変化が生じることが想定される. 磁気ナノ粒子の緩和時間変化を位相差として検出することによって目的とする磁気ナノ粒子を

弁別する手法について検証した. FcM と BUFFER1 の MPI 信号検出時のリサージュ曲線を Fig.10 に示す. MPI 信号検出時のリサージュ曲線から抽出目標となる磁気ナノ粒子の信号のみが実部信号に残るよう回転角を算出する. イメージングに用いる測定データにリサージュ曲線から求めた回転角を用いて rotation を行い, 実部信号のみを用いて画像再構成を行うことで磁気ナノ粒子の弁別を実施した. -66° , -58° の回転角で rotation を行い画像再構成した結果を Fig. 11, Fig. 12 に示す. 目標とする磁気ナノ粒子の MPI 信号の位相差, すなわち緩和時間を取得することによって状態の異なる磁気ナノ粒子を弁別してイメージングすることができることが Fig. 11, Fig. 12 より確認できる.

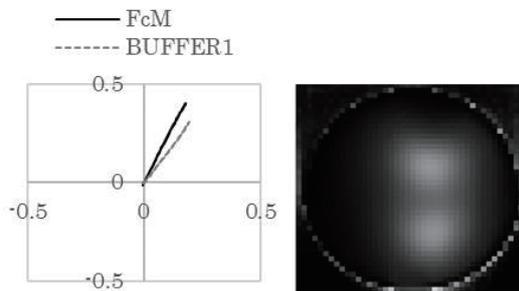


Fig. 10 Lissajous curves and imaging results using absolute value of 3rd harmonic signal.

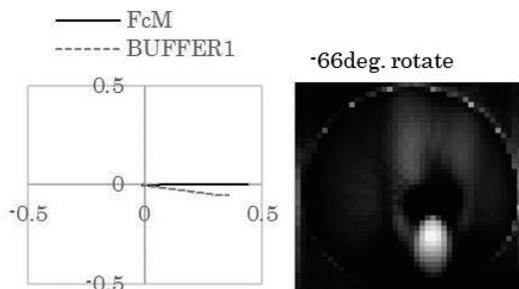


Fig. 11 Lissajous curves and imaging results using real part signal after rotation processing (rotation angle = -66°).

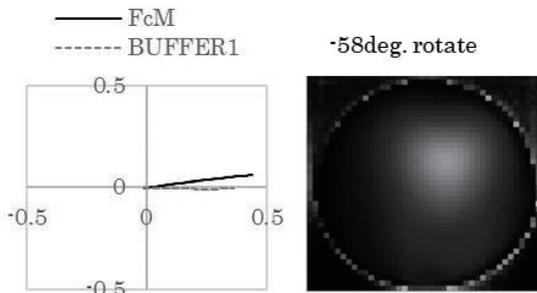


Fig. 12 Lissajous curves and imaging results using real part signal after rotation processing (rotation angle = -58°).

6. 結論

本研究では, 生体内の病態に結合する磁気ナノ粒子のイメージングを目指し, 生体内の磁気ナノ粒子状態変化に伴う交流磁化応答の挙動について評価した. 粒子状態変化を交流磁化の信号強度だけでなく緩和時間変化を位相差として評価を行った. 今回用いた磁気ナノ粒子は, PBS Buffer の添加によりイオン濃度が変化した場合, 流体力学的粒径およびコア粒径の変化を生じることにより磁気信号と信号位相差が変化することを確認した. さらにその条件下で, 位相差を信号処理に用いることにより磁気ナノ粒子の粒子状態毎にイメージング結果を画像再構成し弁別する手法に関して検討した. 磁気ナノ粒子ごとの測定結果から PBS Buffer の添加前後の信号の位相差を算出し, 取得したイメージング用の 2 次元データに位相差を用いた rotation 処理を行うことによりサンプル毎にイメージング結果を弁別表示できることを確認できた.

生体イメージングを目的とした場合, 目標とした病態に結合するプローブを有する磁気ナノ粒子の病態への結合状態によって緩和時間に変化が生じると考えられ, 位相差による信号処理を用いることで, 検出すべき病態結合している磁気ナノ粒子のみの信号を抽出可能であると考えられる.

謝辞 本研究は国立研究開発法人日本医療研究開発機構医療分野研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラム (課題番号 21hm0102073) の支援を受けて行われた. 付記して謝意を表す.

References

- 1) Gleich.B, Weizenecker J: *Nature*, **435**, 1214-1217(2005).
- 2) K.Jinno, T.Kiwa et.al: *AIP Advances*, **9**, 125317 (2019).
- 3) T.Yoshida, S.Bai, A.Hirokawa, K.Tanabe, K.Enpuku: *J. Magn. Magn. Mat.*, **380**, 105(2015).
- 4) R. M. Ferguson, K. R. Minard, and K. M. Krishnan,R: *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 10 (2009).
- 5) K.Murase, S.Hiratsuka, R.Song, and Y.Takeuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 067001(2014).
- 6) W.F. Brown, Jr.: *Phys. Rev.*, **130**, 1677 (1963).
- 7) T.Yoshida, T.Nakamura, O.Higashi, and K.Enpuku: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 080302(2018).
- 8) Kazunori Umeo: *Rev. High Press. Sci. Technol.*, **25**, 4, 283-291 (2015).

2021年11月4日受理, 2022年5月13日採録

Editorial Committee Members • Paper Committee Members

T. Kato and S. Yabukami (Chairperson), K. Koike, K. Kobayashi and Pham NamHai (Secretary)					
T. Hasegawa	K. Hioki	S. Inui	K. Ito	K. Kamata	Y. Kamihara
H. Kikuchi	S. Kokado	Y. Kota	T. Kouda	A. Kuwahata	K. Masuda
S. Muroga	T. Nagahama	Y. Nakamura	H. Nakayama	T. Narita	K. Nishijima
T. Nozaki	D. Oyama	T. Sato	T. Suetsuna	T. Takura	K. Tham
T. Tanaka	N. Wakiya	T. Yamamoto	K. Yamazaki		
N. Adachi	H. Aoki	K. Bessho	M. Doi	T. Doi	M. Goto
T. Goto	S. Honda	S. Isogami	M. Iwai	Y. Kanai	T. Kojima
H. Kura	T. Maki	M. Naoe	M. Ohtake	S. Seino	M. Sekino
E. Shikoh	K. Suzuki	I. Tagawa	Y. Takamura	M. Takezawa	K. Tajima
M. Toko	S. Yakata	S. Yamada	A. Yao	M. Yoshida	S. Yoshimura

Notice for Photocopying

If you wish to photocopy any work of this publication, you have to get permission from the following organization to which licensing of copyright clearance is delegated by the copyright owner.

〈All users except those in USA〉

Japan Academic Association for Copyright Clearance, Inc. (JAACC)
6-41 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan
Phone 81-3-3475-5618 FAX 81-3-3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp

〈Users in USA〉

Copyright Clearance Center, Inc.
222 Rosewood Drive, Danvers, MA01923 USA
Phone 1-978-750-8400 FAX 1-978-646-8600

編集委員・論文委員

加藤剛志 (理事)	藪上 信 (理事)	小池邦博 (幹事)	小林宏一郎 (幹事)	Pham NamHai (幹事)					
伊藤啓太	乾 成里	小山大介	鎌田清孝	神原陽一	菊池弘昭	桑波田晃弘	神田哲典	古門聡士	
小田洋平	佐藤 拓	末綱倫浩	田倉哲也	田中哲郎	Kim Kong Tham		長浜太郎	仲村泰明	
中山英俊	成田正敬	西島健一	野崎友大	長谷川崇	日置敬子	増田啓介	室賀 翔	山崎慶太	
山本崇史	脇谷尚樹								
青木 英恵	安達 信泰	磯上 慎二	岩井 守生	大竹 充	金井 靖	藏 裕彰	小嶋 隆幸	後藤 穰	
後藤 太一	仕幸 英治	鈴木 和也	清野 智史	関野 正樹	高村 陽太	田河 育也	竹澤 昌晃	田島 克文	
土井 正晶	土井 達也	都 甲 大	直江 正幸	別所 和宏	本多 周太	榎 智仁	八尾 惇	家形 諭	
山田 晋也	吉田 征弘	吉村 哲							

複写をされる方へ

当学会は下記協会に複写複製および転載複製に係る権利委託をしています。当該利用をご希望の方は、学術著作権協会 (<https://www.jaacc.org/>) が提供している複製利用許諾システムもしくは転載許諾システムを通じて申請ください。ただし、本誌掲載記事の執筆者が転載利用の申請をされる場合には、当学会に直接お問い合わせください。当学会に直接ご申請いただくことで無償で転載利用いただくことが可能です。

権利委託先：一般社団法人学術著作権協会

〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル

電話 (03) 3475-5618 FAX (03) 3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp

本誌掲載記事の無断転載を禁じます。

日本磁気学会論文特集号

Vol. 6 No. 2 (通巻第12号) 2022年9月1日発行

Vol. 6 No. 2 Published Sep. 1, 2022

by the Magnetism Society of Japan

Tokyo YWCA building Rm207, 1-8-11 Kanda surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0062

Tel. +81-3-5281-0106 Fax. +81-3-5281-0107

Printed by JP Corporation Co., Ltd.

Sports Plaza building 401, 2-4-3, Shinkamata Ota-ku, Tokyo 144-0054

Advertising agency: Kagaku Gijutsu-sha

発行：(公社)日本磁気学会 101-0062 東京都千代田区神田駿河台 1-8-11 東京YWCA会館 207 号室

製作：ジェイピーシー 144-0054 東京都大田区新蒲田 2-4-3 スポーツプラザビル401 Tel. (03) 6715-7915

広告取扱い：科学技術社 111-0052 東京都台東区柳橋 2-10-8 武田ビル4F Tel. (03) 5809-1132

Copyright © 2022 by the Magnetism Society of Japan