

アモルファス Fe-B 軟磁性微粒子の静的・動的磁気特性

Static and Dynamic Magnetic Properties of Amorphous Fe-B Soft Magnetic Particles

村田 啓太^{a)†}・宮崎 孝道^{a)}・増本 博^{b)}・遠藤 恭^{a), c), d)}^{a)} 東北大学大学院工学研究科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-04(〒980-8579)^{b)} 東北大学学際科学フロンティア研究所, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3(〒980-8578)^{c)} 東北大学高等研究機構先端スピントロニクス研究開発センター, 仙台市青葉区片平 2-1-1(〒980-8577)^{d)} 東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター, 仙台市青葉区片平 2-1-1(〒980-8577)K. Murata^{a)†}, T. Miyazaki^{a)}, H. Masumoto^{b)}, and Y. Endo^{a), c), d)}^{a)} Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-04 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan^{b)} Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, 6-6-04 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan^{c)} Center for Science and Innovation in Spintronics, Tohoku University, 2-2-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan^{d)} Center for Spintronics Research Network, Tohoku University, 2-2-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

This paper describes a study on the static and dynamic magnetic properties of submicron-size amorphous Fe-B particles synthesized by using a liquid-phase reduction method. These particles possess superior soft magnetic properties without a deterioration in saturation magnetization compared with Fe base alloys. As for the dynamic magnetic properties of these particles, their peak originating from ferromagnetic resonance can be observed in the GHz range, and their half-widths broaden between 3-6 GHz. These results suggest that these particles are candidates for next-generation noise suppression sheets using magnetic loss for 5G applications.

Key words: magnetic particles, amorphous, complex permeability, noise suppression, microwave absorber

1. 諸言

近年, 5G の進展にともない, 3~6 GHz の周波数帯域で利用される携帯端末デバイスの台数が増加の一途をたどっている. これらのデバイスにおける動作周波数帯がより高い GHz 帯へ移行することによって, デバイス内部での電磁両立性 (Electromagnetic Compatibility: EMC) と電磁障害 (Electromagnetic Interference: EMI) が深刻な問題となっている¹⁾⁻³⁾. この問題を解決するために, 不必要な電磁波を強磁性共鳴 (Ferromagnetic Resonance: FMR) 現象を利用してジュール熱に変換して放出する磁性材料からなる電磁ノイズ抑制体 (Noise Suppression Sheet: NSS) の研究開発が積極的に進められている.

NSS を構成する磁性材料として要求される軟磁気特性は, 高い飽和磁化 (M_s), 高い透磁率 (μ), 高い FMR 周波数 (f_{FMR}), さらに f_{FMR} ピークのブロードバンド化である. これまでに, Fe 系材料は, 高い M_s , 低い保磁力 (H_c), 高いキュリー温度という優れた軟磁気特性を有することが報告されてきた^{1), 4)}. なかでも, フェライトは, μ が高く代表的な Fe 系軟磁性材料として知られているものの, M_s が低いという欠点が指摘されている. 一方で, Fe と半金属元素 (B, C, N, Si, P) とを組み合わせた二元系もしくは三元系合金の場合には, フェライトにおいて課題とされる M_s の低下を抑えつつ高周波数帯でも μ が高いといった研究結果が得られてきた^{5), 6)}. これらの粉末形状の磁性材料では, 集合体の場合でのさらなる透磁率の上昇のためには, 個々の微粒子の反磁界を低減させながら体積充填率を上昇させることが重要となる. また, 周波数 f が高く

なるにつれて渦電流損失 ($\propto f^n$, $n < 2$) が増大することが問題となっている. μm オーダーのカルボニル Fe 粉は GHz 帯において渦電流損失が顕在化する⁷⁾ことが報告されている.

これらの問題を改善する方法の1つとして, 合金のアモルファス化があげられる. アモルファス金属材料は, 合金と異なり, 原子配列の規則性がなく, 抵抗率の増加とその周波数による変化があまり見られないといった特徴を有している. これらの特徴は, 高い周波数帯域での渦電流損失の抑制につながるだけでなく, 軟磁気特性も向上できる⁸⁾. アモルファス金属材料は 1980 年代から主にロール急冷法により作製されて, 薄帯形状の高周波磁心材として広く利用されてきた. しかしながら, これらの磁心材は, 形状の関係から積層型やトロイダル状などへの適用に限定されてきた. そのため, 成形時に任意の形状を容易に得られる粉末形状の材料合成に関する研究開発が盛んに行われてきた.

粉末形状のアモルファス金属材料の合成には, 一般に, 水アトマイズ法や, ガスアトマイズ法, 粉砕法などが利用されている. しかしながら, これらの方法では工業的な汎用性が高いものの, 合成できる最小の平均粒径が μm オーダーであり, 粒径分布が広く, それらに加えて粒径が大きくなるにつれて結晶相の混在がみられるなど, いくつかの問題を抱えている. 一方, 本研究でも用いられる水溶液還元反応法は, 水溶液から金属イオンを化学的に還元して金属微粒子を合成する方法である. 島田氏は, この方法を用いて 300 nm の粒径を有する Fe-B-P 軟磁性微粒子を合

成し、その磁気損失が 0.1~10 GHz と広い範囲に及ぶことを報告している¹⁰⁾。島田氏らの報告は、この方法を用いてサブミクロンの粒径を有し、高飽和磁化かつ高周波磁気特性を有するアモルファス軟磁性微粒子を合成できれば、高いフィラー充填率においても反磁界の低減と GHz 帯での渦電流損失の抑制を同時に満たすことが可能であることを示唆している。しかしながら、前述した水溶液還元反応法を用いた微粒子合成法に関して、還元剤の滴下量や水溶液の浴温を制御するなど合成条件を変化させた状態で微粒子合成を行い、それらの磁気特性の粒径や化学組成による変化については詳細な検討が行われていない。本論文では、高い M_s を有する Fe を基としたアモルファス Fe-B に着目し、その微粒子を水溶液還元反応法により合成した。得られた微粒子における磁気特性の粒径による変化について検討した。

2. 実験方法

Fe-B 微粒子の合成法は、還元剤滴下量制御と超音波洗浄機内の浴温制御ができるように、島田氏らによる水溶液還元反応法¹⁰⁾を一部改良した方法である。微粒子合成装置の概略図を Fig. 1 に示す。微粒子合成に用いた溶液は Fe 系反応液と B 系還元剤からなる滴下液である。Fe 系反応液は、硫酸鉄(II)七水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 純度 98.0 %以上)、塩化アンモニウム (NH_4Cl , 純度 98.5 %) およびクエン酸三ナトリウム二水和物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 純度 99.0 %以上) を精製水に溶解させ、水酸化ナトリウム (NaOH, 純度 97.0 %以上) 水溶液 (pH 調整剤) により pH=9 に調整したものである。B 系還元剤溶液は水酸化ホウ素ナトリウム (NaBH_4 , 純度 92.0 %以上) を精製水に溶解させたものである。大気中で Fe 系反応液を超音波振動および攪拌しながら、B 系還元剤溶液を滴下することで析出した生成物をエタノールおよび精製水で洗浄し Fe-B 微粒子を得た。改良した微粒子の合成条件として還元剤滴下用チューブの径と超音波洗浄機内の浴温を 0–50 °C の範囲で変化し、還元剤の滴下量および反応液の浴温を制御した。反応液の浴温を一定として還元剤の滴下量を変化させて合成した微粒子を Sample-A、還元剤の滴下量を一定として反応液の浴温を変化させて合成した微粒子を Sample-B とする。なお、微粒子合成法の詳細は Ref. 11, 12 に記載済みである。

合成した微粒子の形状および結晶構造評価には走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) を、磁気特性は振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer: VSM) を、S パラメータ法による複素透磁率測定にはベクトルネットワークアナライザ (Vector Network Analyzer: VNA) を用いて評価した。なお、磁気特性評価で用いた試料は粉末と合成樹脂を混合してコンポジット材とし、ポリミド基板の上に膜厚 50 μm 程度で均一に塗布したものである。

3. 結果と考察

Fig. 2 は、合成した Fe-B 微粒子の SEM 像である。いずれの合成条件においても合成した Fe-B 微粒子の形状は球形であり、おおむね分散傾向がみられた。得られた SEM 像より粒度分布およびメディアン径 (D_{50}) を評価した。Sample-A (Fig. 2(a)) では、粒度分布は還元剤滴下量の増加にともない狭くなった。 D_{50} はおよそ滴下量の増加にともない 490 nm から 300 nm へと減少した。一方、Sample-B (Fig. 2(b)) では、粒度分布は浴温の上昇にともない広がった。 D_{50} は浴温の上昇にともないおよそ 250 nm から 330 nm へと増加した。これらの結果は、合成条件を調整することで、サブミクロン領域での所望の D_{50} を有する Fe-B 球形微粒子の合成が可能であることを示している。また、Fig. 3 は、合成した Fe-B 微粒子の電子回折像である。結晶構造に由来する明瞭な回折リングもしくは回折スポットは観測されず、ハローパターンのみ観測された。この結果から合成した Fe-B 微粒子の構造はアモルファス状態となっていることがわかった。

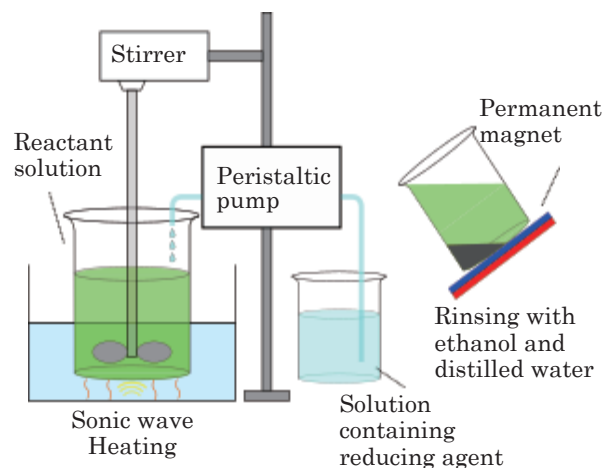


Fig. 1 Schematic diagram illustrating the liquid-phase reduction method used for the synthesis of Fe-B particles.

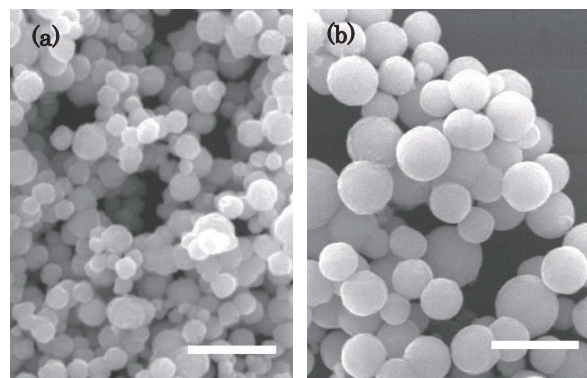


Fig. 2 (a),(b) SEM images of Fe-B particles with median diameters (D_{50}) of (a) 300 nm and (b) 490 nm. Scale bar: 1 μm

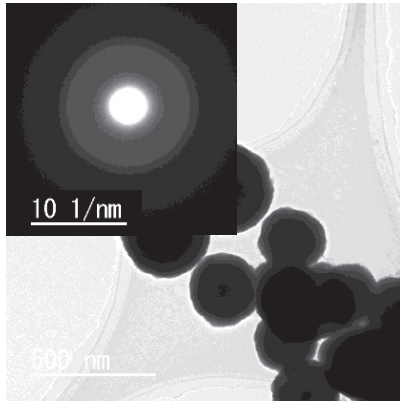


Fig. 3 TEM image of Fe-B particles with a median diameter (D_{50}) of 490 nm. Inset : Halo ring pattern of Fe-B particles.

Fig. 4は、合成した Fe-B 微粒子のヒステリシス曲線の 1 例である。 D_{50} に関係なく、いずれも弱い外部磁界強度領域では磁化がほぼゼロに近く、外部磁界強度の増加とともに磁化が線形的に増加し、4 kOe 以上の外部磁界強度領域では磁化が飽和した。また、いずれの D_{50} においてもヒステリシス形状はとても狭く、ヒステリシス損失が低いことが示唆される。合成した Fe-B 微粒子の磁化曲線から得た飽和磁化(σ_s)や保磁力(H_c)と D_{50} の関係を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。 Fig. 5 に示すように、 σ_s は D_{50} に関係なくほぼ一定となった。それらの値は 131.9~150.5 emu/g であり、粒子表面の酸化や微粒子の測量時における誤差を考慮すると、合成条件によらず組成比はおおむね一定であるものと考えられる。また、これらの値は、島田氏¹⁰⁾らが報告している水溶液還元反応法による Fe-B-P 微粒子 ($\sigma_s = 138.4 \sim 149.7$ emu/g) とほぼ同じ値であり、榛葉氏¹³⁾らが報告している N_2 気体フロー条件における Fe-B 微粒子 ($\sigma_s = 155.5$ emu/g) より少し低い値となった。この原因は、Fe-B 組成の違いによるものと考えられる。 Fig. 6 に示すように D_{50} の増加にともない H_c はおよそ 42 Oe から 12 Oe へと減少傾向となった。この挙動は、 D^{-1} の近似曲線を描くと、おおむね D^{-1} の近似曲線に沿っていた。これは合成した Fe-B 微粒子の D_{50} 領域が多磁区領域にあり¹⁴⁾、 D_{50} がよく見積もられていたことを意味している。

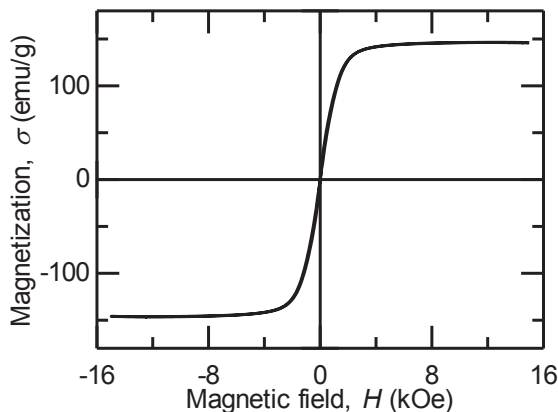


Fig. 4 Hysteresis loop of amorphous Fe-B particles with D_{50} of 490 nm.

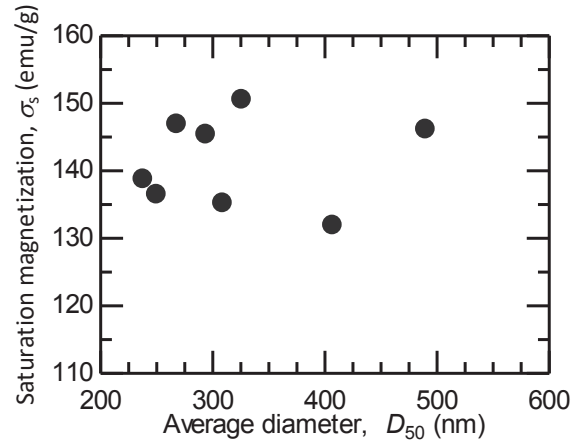


Fig. 5 Size dependence of saturation magnetization (σ_s) for amorphous Fe-B particles.

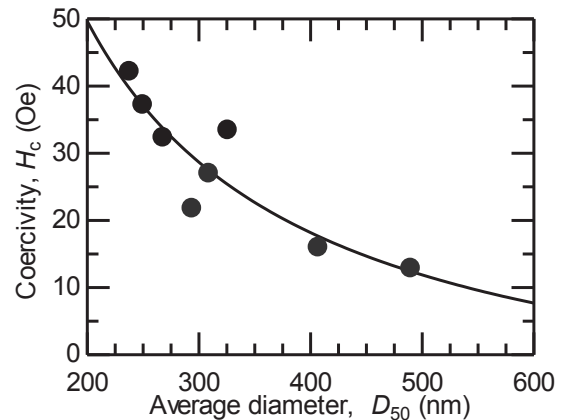


Fig. 6 Size dependence of coercivity (H_c) for amorphous Fe-B particles.

次に合成した Fe-B 微粒子の高周波磁気特性を理解するために、複素透磁率 (μ) を評価した。その代表例を Fig. 7 に示す。いずれの D_{50} においても、複素透磁率の実部 (μ') はおよそ 0.5 GHz 付近の周波数帯域までは一定で、0.5 GHz 以上の周波数帯域では急激に減少した。虚部 (μ'') は μ' が減少し始める 0.5 GHz 付近の周波数から増加し、1~3 GHz の周波数帯域でブロードなピークとなった。このピークは外部磁界印加にともない高周波数帯域に移動することから FMR に由来することが確認された。この挙動のメカニズムを理解するために、微粒子における透磁率の周波数特性に関して、渦電流および粒度分布を考慮して数値計算を行った。渦電流を考慮した透磁率の式¹⁵⁻¹⁹⁾は、

$$A(R, \rho, \mu_i, f) = \frac{2(kR \cos kR - \sin kR)}{\sin kR - kR \cos kR - k^2 R^2 \sin kR} \quad (1)$$

$$k = (1 - i) \left(\frac{\pi f \mu_i}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

となる。 $D_{50}=490$ nm の Fe-B 微粒子の場合、粒度分布評価で求めた各粒子半径 (R)、Bruggeman の Effective Medium Theory により導出した微粒子本来の透磁率 ($\mu_i=7.63$) および電気抵抗率 ($\rho=1.2 \mu\Omega \cdot m$) を (1), (2) 式に代入し

て各粒径の透磁率を求め、それらの総和を全粒度（およそ 240 個分）で割って透磁率の平均値を算出した。Fig. 8 の実線からわかるように、数 GHz までは虚部 μ'' の渦電流による増加が見られなかった。一方で、 $D = 1 \mu\text{m}$ ($R = 500 \text{ nm}$) の $\alpha\text{-Fe}$ 微粒子の場合 ($\mu_i = 100$, $\rho = 0.1 \mu\Omega \cdot \text{m}$)、破線で示すように、数百 MHz から虚部 μ'' の渦電流による増加が見られた。この結果から、ブロードなピークは渦電流の影響によるものではないと考えられる。また、結晶磁気異方性磁界や微粒子特有の表面層、歪み、欠陥等に起因する等価的な異方性磁界などが無視できない場合、集合体からなる微粒子における磁気共鳴周波数 (f_{FMR}) は、

$$f_{\text{FMR}} = \frac{\gamma}{2\pi} (N_{\text{def}} \cdot M_s + H_a) \quad (2)$$

となる²⁰⁾。ここで、 N_{def} は有効反磁界係数、 H_a は異方性磁界である。集合体からなる微粒子では、孤立微粒子の反磁界から微粒子間で生じる静磁氣的相互作用を引いた N_{def} が個々の微粒子によって差が生じるために、 f_{FMR} が分散するものと考えられる。これらのことから、この FMR に由来するブロードなピークは微粒子間で生じる静磁氣的相互作用と有効反磁界の影響によるものと考えられる。

Fig. 9, Fig. 10 は、コンポジット材における透磁率の虚部の f_{FMR} および線幅 (Δf_{FMR}) の D_{50} による変化である。 f_{FMR} は D_{50} の増加にとまいないおよそ 2.49 GHz から 1.66 GHz へとおおむね減少していた。(3) 式において、コンポジット材の充填率はおよそ 50 vol.% であり、アモルファスであるため、コンポジット材全体の N_d および H_a の変化はほとんどない。その一方で、 f_{FMR} の D_{50} による変化において M_s と異なる傾向を示し、 f_{FMR} は $D^{-0.48}$ に比例した。

この挙動は Exchange resonance mode²¹⁾による nm サイズの微粒子の場合 ($f_{\text{FMR}} \propto D^{-2}$) と異なっているものの、微粒子固有の f_{FMR} のオーダー自体は Exchange resonance mode による f_{FMR} と同じ程度となった。このことから、Exchange resonance mode による影響が弱くなっていることによるものと考えられる。また、 Δf_{FMR} は 5G 通信に利用される周波数帯域である 3~6 GHz を包含していた。この結果は、水溶液還元法を用いて合成した Fe-B 微粒子が 5G 通信デバイス用次世代 NSS の材料候補であることを示している。さらに、本研究で合成したアモルファス Fe-B 軟磁性微粒子の磁気特性において、他のサブミクロン軟磁性球形微粒子 (Fe-B-P¹⁰⁾ および Ni-Fe²²⁾ の磁気特性と比較すると、その飽和磁化が他の微粒子に比べて同等もしくは高く、その FMR 周波数および半値幅は他の微粒子に比べて十分高くブロードとなった。また、Fe-B 微粒子では GHz 帯での渦電流損失を十分に抑制されていることも明確である。以上のことから、本研究で合成したアモルファス Fe-B 軟磁性微粒子は、従来のサブミクロン微粒子に比べると、高い飽和磁化でかつ優れた高周波磁気特性を有していることがわかった。

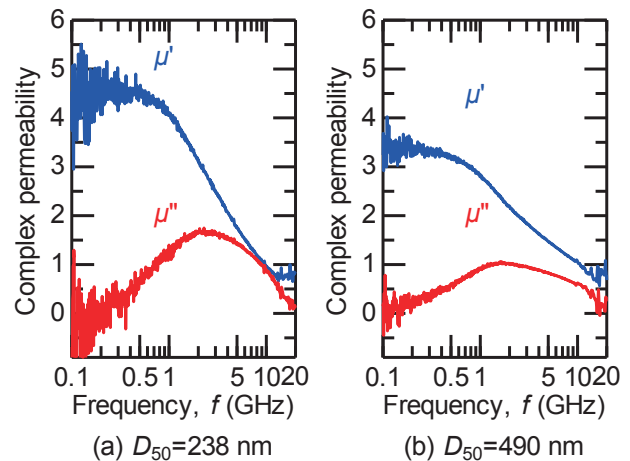


Fig. 7 Complex permeability of Fe-B composite with D_{50} of (a) 238 nm and (b) 490 nm.

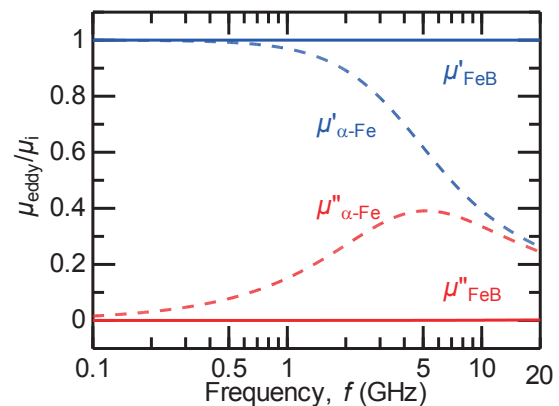


Fig. 8 Calculated complex permeability due to eddy current losses in spherical particles. Solid and dotted line indicate real and imaginary parts of complex permeability respectively of Fe-B and $\alpha\text{-Fe}$ particles.

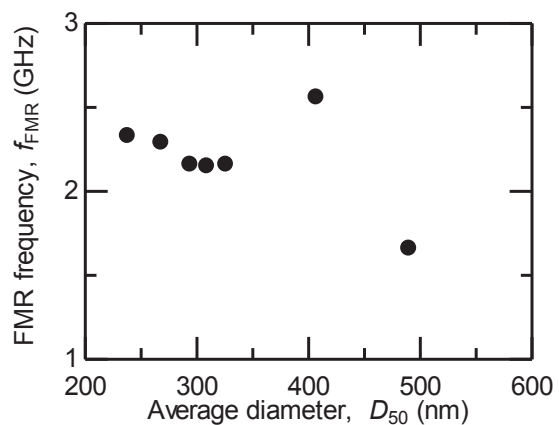


Fig. 9 Size dependence of f_{FMR} for amorphous Fe-B composite.

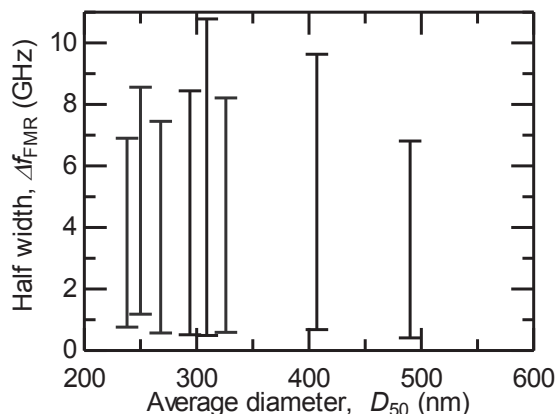


Fig. 10 Size dependence of Half Width Δf_{FMR} for amorphous Fe-B composite.

4. まとめ

水溶液還元法を用いたアモルファス Fe-B 微粒子を合成して、その構造および磁気特性の平均粒径による変化について検討および考察を行った。

合成した Fe-B 微粒子はサブミクロン領域の粒径を有しており、それらの形状は球形であった。結晶構造はアモルファス状態であった。

また、磁気特性に関しては、 σ_s は D_{50} にあまり依存せず 131.9~150.5 emu/g となった。 H_c はおよそ 12~42 Oe であり、 D_{50} の増加にともないおおむね減少した。また、複素透磁率 μ は、虚部 μ'' が 1~3 GHz において FMR にともなうブロードなピークを示し、 Δf_{FMR} は 0.5~10 GHz 程度であった。

以上より、アモルファス Fe-B 軟磁性微粒子は 5G 通信デバイスにおける次世代 NSS への応用が可能な微粒子であることを示している。

謝辞 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP19K21952 の助成と、東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター (CSRN)、東北大学先端スピントロニクス研究開発センター (CSIS)、東北大学国際集積エレクトロニクス開発センター (CIES) の支援のもとで行われました。

References

- 1) D. L. Huber: *Small*, **5**, 482–501, (2005).
- 2) K. Liu, J. Nogués, C. Leighton, H. Masuda, K. Nishio, I. V. Roshchin, I. K. Schuller: *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4434–4436, (2002).
- 3) T. Togawa, M. Oshima, K. Suma, Y. Fujimori, M. Hori: *Med. Biol. Eng. Comput.*, **5**, 165–168, (1967).
- 4) T. Ueno, H. Tsuruta, T. Saito, A. Watanabe: *SEI Technol. Rev.*, **82**, 9–15 (2016).
- 5) G. X. Tong, W. H. Wu, Q. Hu, J. H. Yuan, R. Qiao, H. S. Qian: *Mater. Chem. Phys.*, **132**, 563–569, (2012).
- 6) G. X. Tong, W. H. Wu, Q. Hua, Y. Q. Miao, J. G. Guan, H. S. Qian: *J. Alloys Compd.*, **509**, 451–456, (2011).
- 7) B. Zhou, Y. Wang, F. Li, L. Tang, T. Wang, L. Qiao: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 475001 (2017).
- 8) F. E. Luborsky: *Butler & Tanner Ltd.*, **1-6**, 382–396, 0-408-11300-9 (1983).
- 9) X. Zheng, J. Feng, F. Pu, Y. Lan, Y. Zong, X. L. H. Wu: *Adv. Powd. Technol.*, **27**, 704–710 (2016).
- 10) Y. Shimada, Y. Endo, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Imano, H. Matsumoto, S. Yoshida: *IEEE Trans. Magn.*, **45**, 4298–4301 (2009).
- 11) B. Fang, T. Miyazaki, H. Aoki, H. Masumoto, Y. Endo: The Papers of Tech. Meeting Magn., IEEJ, MAG-19-080, 7-11 (2019).
- 12) K. Murata: Study on Static and Dynamic Magnetic Properties of Amorphous Fe-B Particles, Graduation Thesis, School of Eng., Tohoku Univ., (2020).
- 13) K. Shimba, N. Tezuka and S. Sugimoto: *Mater. Sci. Eng.*, **B177**, 251–256 (2012).
- 14) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 5, 1397–1402, (1990).
- 15) A. Berthault, D. Rousselle, G. Zerah: *J. Magn. & Magn. Mater.*, **112**, 477–480 (1992).
- 16) L. Olmedo, G. Chateau, C. Deleuze, and J. L. Forveille: *J. Appl. Phys.*, **73**, 6992–6994 (1993).
- 17) D. Rousselle, A. Berthault, O. Acher, J. P. Bouchaud, P. G. Zerah: *J. Appl. Phys.*, **74**, 475–479 (1993).
- 18) R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller, P. Renaud: *J. Appl. Phys.*, **96**, 519–529, (2004).
- 19) L. Z. Wu, J. Ding, H. B. Jiang, C. P. Neo, L. F. Chen, C. K. On: *J. Appl. Phys.*, **99**, 083905 (2006).
- 20) Y. Shimada: *Magnetics Jpn.*, **5**, 74–81 (2010).
- 21) A. Aharoni: *J. Appl. Phys.*, **69**, 7762–7764, (1991).
- 22) G. W. Qin, W. L. Peia, Y. P. Rena, Y. Shimada, Y. Endo, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami: *J. Magn. Magn. Mat.*, **321**, 4057–4062 (2009).

2020年12月23日受理, 2021年3月30日採録