



サブミクロン Fe-B 微粒子における磁気特性の加熱速度による影響

Influence of Annealing Speed on Magnetic Properties in Submicron Sized Fe-B Particles

増本 千裕^{a)†}・宮崎 孝道^{a)}・阿加 賽見^{a)}・室賀 翔^{a)}・遠藤 恭^{a),b)}

^{a)}東北大学大学院工学研究科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

^{b)}東北大学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)

C. Masumoto^{a)†}, T. Miyazaki^{a)}, S. Ajia^{a)}, S. Muroga^{a)}, and Y. Endo^{a),b)}

^{a)}Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-05 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

^{b)}Center for Science and Innovation in Spintronics, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, Miyagi 980-8577 Japan

This paper reports the effect of annealing speed on the structure, and magnetic properties of submicron sized amorphous Fe-B particles synthesized by a chemical reduction method. The shape of the synthesized particles was spherical, and their median size became approximately 708 nm. The DSC curve of the particles showed a crystallization temperature of 463 °C. The structure of the particles maintained an amorphous state at an annealing speed of less than 100 °C/min, while α -Fe and Fe₃B coexisted at an annealing speed of 200–400°C/min. As the speed increased up to 100°C/min, the saturation magnetization and the intrinsic permeability of the particles increased to 153 emu/g and 17, respectively, and their coercivity decreased to 23 Oe. These results demonstrate that the magnetic properties of Fe-B particles can be improved markedly by the relaxation of internal stress in the particles as the range of annealing speed between 50-100 °C/min below crystallization temperature.

Key words: soft magnetic material, submicron size, annealing speed, amorphous

1. はじめに

近年, カーボンニュートラルの実現に向けて, エネルギーの高効率化が求められており, 高効率な電力変換を可能にするパワーエレクトロニクス技術の重要性が高まっている. 特に, GaN や SiC といった次世代パワー半導体を取り入れたパワーデバイスの研究開発が積極的に進められている¹⁾⁵⁾. なぜなら, これらの半導体を用いたデバイスは, 従来の Si ベースのデバイスに比べ, 高い電圧耐性, 低いスイッチング損失を有し, 電力変換装置における小型化・高効率化・高周波動作の実現が期待できるからである. その一方で, トランスやインダクタなどの軟磁性材料を用いた受動素子の開発は遅れており, 電力変換装置内の体積・損失割合が大きく, 装置の小型化, 高効率化への課題となっている⁶⁾⁷⁾. この課題を解決するため, 高い飽和磁束密度 (B_s) と低い鉄損をあわせ持つ軟磁性材料が求められている⁸⁾.

これまでに Fe 系材料は, 高い B_s , 高い透磁率 (μ), 低い保磁力 (H_c) という優れた軟磁気特性を有することから受動素子へ広く利用されてきた⁹⁾. なかでも, フェライトは, 高い μ を有する代表的な Fe 系軟磁性材料として知られているものの, B_s および磁気共鳴 (Ferromagnetic Resonance : FMR) 周波数が低く, 高周波デバイスへの応用は困難である [10]. 一方で, 電磁鋼板などの結晶金属合金に関しては, 高い B_s を有するが, 電気抵抗率 (ρ) が低いため, 高周波領域での古典渦電流損失 ($\propto f^2$, f : 動作周波数) が増大することが問題となっている¹⁰⁾¹¹⁾.

これらの問題を解決する方法の一つとして, 合金のアモルファス化が挙げられる. アモルファス合金は, 高い B_s と低い H_c を有しているため, 高周波デバイスへの応用に適している¹²⁾. また, サブミクロンへと粒径 (D) をダウンサイズすることで, 高い周波

数帯域での渦電流損失 ($\propto D^2$) の抑制にもつながる¹³⁾.

我々はこれまでにサブミクロンサイズのアモルファス Fe-B 球状微粒子を水溶液還元反応法により合成し, 数百 MHz ~ GHz まで渦電流損失を抑制することを報告した¹⁴⁾. この方法は, アトマイズ法や粉砕法と比べ, プロセスが簡便であり, 粒径分散の狭い球状粒子の合成が可能であるというメリットがある. また, アモルファス Fe-B 球状微粒子に熱処理を施すことで, 微粒子内部の応力が緩和され, その軟磁気特性が向上することも報告もした¹⁵⁾. これらに加えて, 他のグループでは, Fe-B 薄帯において, 加熱速度の上昇にともない α -Fe ナノ結晶の析出が促進され, 微細構造化することが報告されている¹⁶⁾. しかしながら, Fe-B アモルファス微粒子における構造および磁気特性の加熱速度の影響に関する研究はほとんど行われていない. 本研究では, 水溶液還元反応法により合成したサブミクロン Fe-B 微粒子に異なる加熱速度で熱処理を施し, それらの構造と磁気特性について検討した結果について報告する.

2. 実験方法

サブミクロンサイズのアモルファス Fe-B 微粒子を水溶液還元反応法により合成した. 微粒子合成には, Fe 系反応液と B 系還元剤溶液を用いた. 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%) を精製水に溶解させ, 水酸化ナトリウム (NaOH , 純度 97.0%以上) 水溶液によって pH を 9 に調整したものである. B 系還元剤溶液は, 水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4 , 純度 92.0%以上) を精製水に溶解したものである. ここで, 溶液中の Fe および B のモル濃度比については, Fe : B = 3 : 1 と

Corresponding author: C. Masumoto
(e-mail: Masumoto.chihiro.s2@dc.tohoku.ac.jp).

なるように調整した。Fe 系反応液中に B 系還元剤溶液を滴下し、析出した生成物を精製水およびエタノールで洗浄することで Fe-B 微粒子を得た。得られた Fe-B 微粒子の Fe および B 元素の質量分率を誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma : ICP) により評価した結果、B が 30 at.% 程度入っていることを確認した。

得られた Fe-B 微粒子は、赤外線熱処理炉を用いて、Ar 雰囲気中で 400 °C、1 分間の熱処理を施した。なお、加熱速度は、50–400 °C/min の範囲で変化させた。

合成した Fe-B 微粒子の形状に関しては、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) を、微粒子の構造に関しては X 線回折装置 (X-ray diffractometer : XRD) を用いて評価した。また、粒子の結晶化温度に関しては、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC) を用いて評価した。なお、測定時の加熱速度は 200°C/h (約 3.3°C/min) とした。

その磁気特性に関しては、振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer : VSM) および、短絡型マイクロストリップ線路とベクトルネットワークアナライザ (Vector Network Analyzer : VNA) を組み合わせた複素透磁率測定法¹⁷⁾を用いて評価した。なお、複素透磁率の評価では、微粒子を樹脂中に分散させて作製したコンポジット材を用いた。なお、コンポジット材は、Fe-B 微粒子の重量充填率が 80 wt.% となるように調整したスラリーをフィルムに塗布し、乾燥させた後、5 MPa、120 °C で 1 分間圧力を加えて作製した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に合成した Fe-B 粒子の SEM 像および SEM 像から算出した粒度分布を示す。合成した Fe-B 粒子の形状は球状であり、分散傾向がみられた。微粒子の粒径 (D) は、527–862 nm の範囲でガウス分布に従い、平均粒径 (D_{50}) は約 708 ± 9.6 nm であった。また、Fig. 2 は、合成した Fe-B 微粒子の DSC 曲線である。Fig. 2 より、DTA の発熱ピークは 2 つ観測された。1 つ目

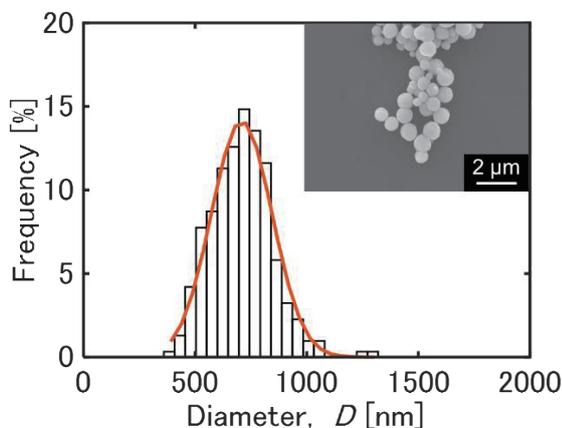


Fig. 1 SEM image and particle size distribution of synthesized Fe-B particles.

のピークは 444 °C で発生し、アモルファス相から α -Fe 相への相転移によるものと考えられる。また、2 つ目ピークは、468 °C で観測され、Fe-B 化合物の析出によるものだと考えられる。

Fig. 3 に熱処理前後での Fe-B 微粒子における X 線回折パターンを示す。熱処理前の Fe-B 微粒子 (as synthesized) では、 $2\theta = 40\text{--}50^\circ$ の間でブロードな回折ピークのみが観測された。この結果は、熱処理前の Fe-B 微粒子がアモルファス状態であることを示している。50–100 °C/min の加熱速度で熱処理をした場合には、as synthesized の時と同様のブロードな回折ピークのみが観測されており、アモルファス状態を保持している。一方で、200–400 °C/min の加熱速度で熱処理をした場合には、ブロードなピークに加えて、 $2\theta = 45^\circ$ 付近で、 α -Fe および Fe_3B に起因する 2 つの回折ピークが観測された。

FINEMET (Fe-Cu-Nb-Si-B) や NANOMET (Fe-Si-B-P-Cu) などの Fe 系ナノ結晶合金は、Fig. 4 のような 2 段階の結晶化過程を示すことが広く知られている¹⁸⁾。Fe 系多元合金の場合、Cu 添加により、結晶核の生成が促進され、 α -Fe の析出が容易になる。そのため、アモルファス相 (Phase 1) から一次結晶化 (Phase 2) への移行に必要なエネルギーが減少する。また、Si や C 添加により、活性化エネルギーが増加し、Fe 系化合物の析出が抑制されるため、Phase 2 から二次結晶化 (Phase 3) への移行に必要なエネルギーが増加する。したがって、Phase 2 の状態のエネルギー帯域

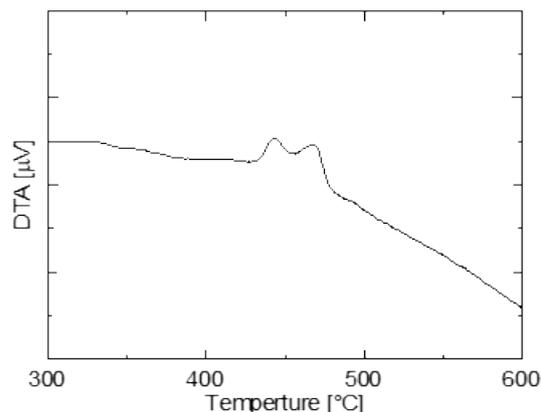


Fig. 2 DSC curve of synthesized Fe-B particles annealed at an annealing speed of 200°C/h (approximately 3.3°C/min)

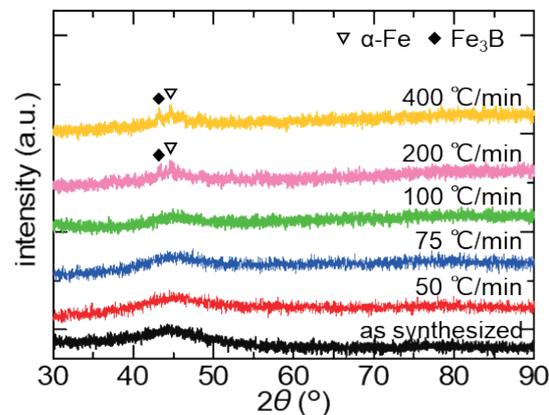


Fig.3 XRD patterns of Fe-B particles: as-synthesized and after annealing at 400 °C for 1 min.

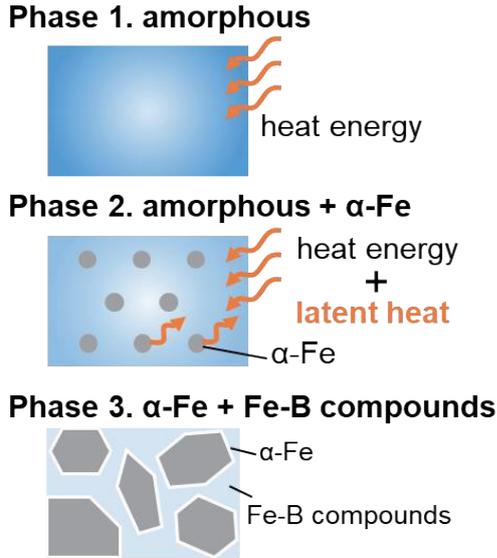


Fig. 4 Diagram of crystallization process in nanocrystalline materials.

が広く、ナノ結晶状態にとどまりやすくなる。一方で、Fe-B 合金の場合、添加元素がないため、結晶核の生成にエネルギーが必要であり、Phase 1 から Phase 2 への移行に大きなエネルギーが必要になる。また、活性化エネルギーが低く、Phase 3 に移行しやすくなる。そのため、Fig. 2 からわかるように、Phase 2 の状態に留まれるエネルギー帯域、すなわち、温度帯域が狭くなっていると考えられる。したがって、Fe-B 微粒子は、加熱速度の上昇にともない増加した結晶化の駆動力に加えて、一次結晶結晶化 (Phase 2) による発熱が同時に加わり、一次結晶状態を維持できず、結果、二次結晶化 (Phase 3) が誘発されたものと考えられる。今回の結果では、加熱速度 100 °C/min 以下では、Phase 1 の状態を維持し、200 °C/min 以上では、Phase 2 を経由せずに、Phase 3 へ移行したと考えられる。

Fig. 5 に異なる加熱速度で熱処理を施した Fe-B 微粒子の SEM 像の一例を示す。100 °C/min の加熱速度で熱処理した Fe-B 微粒子 (Fig. 5(a)) では、熱処理によって微粒子の表面状態に変化は見られない。一方で、200 °C/min の加熱速度で熱処理した Fe-B 微粒子 (Fig. 5(b)) は、一部で微粒子同士の焼結がみられた。これは、 α -Fe および Fe-B 化合物の析出にともなう発熱により、微粒子内部の温度が熱処理温度 (400 °C) より大幅に高くなっていることを示唆している。

Fig. 6 および Fig. 7 に Fe-B 微粒子における飽和磁化 σ_s 、保磁力 H_c と加熱速度との関係を示す。なお、比較のため、as-synthesized の結果も併記した。Fig. 6 に示すように、 σ_s は熱処理によって増加する傾向 (143 → 153 emu/g) を示し、いずれの加熱速度でもおおそ一定となった。この挙動の原因として以下の 2 つが考えられる。1 つ目は、構造緩和の影響である。2 つ目は、不純物の消化である。微粒子合成後の洗浄工程で除去しきれなかった水酸化物などの不純物がなくなったことによると考えられる。

Fig. 7 に示すように、加熱速度が 100 °C/min 以下では、 H_c は

熱処理によって減少する傾向 (40 → 23 Oe) がみられ、加熱速度による影響はおおよそ見られなかった。これは、熱処理による微粒子内部の応力緩和に起因すると考えられる。また、加熱速度 100 °C/min 以上では、 H_c は大幅に増加し、 H_c 値は 178 Oe となった。この結果は、加熱速度の増加により、硬磁性層である Fe-B 化合物が析出したことによると考えられる。

次に、熱処理前後の Fe-B 微粒子における高周波磁気特性を理解するために、微粒子コンポジットの透磁率特性評価を行った。

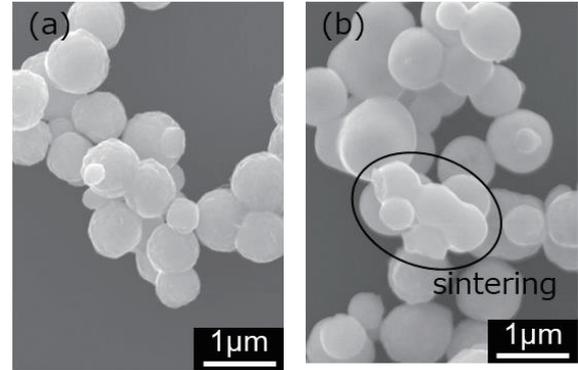


Fig. 5 SEM images of Fe-B particles: (a) after annealing at annealing speed of 100 °C/min, (b) after annealing at annealing speed of 200 °C/min.

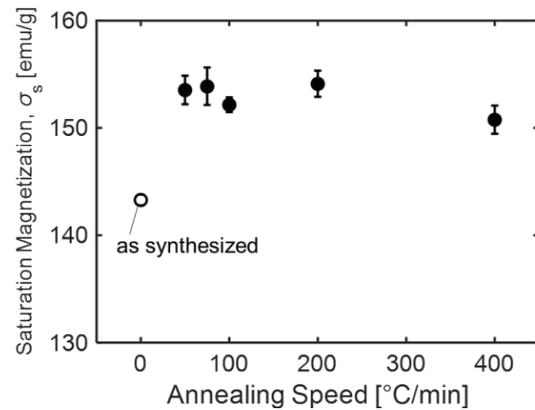


Fig. 6 Annealing speed dependence of saturation magnetization σ_s in Fe-B particles.

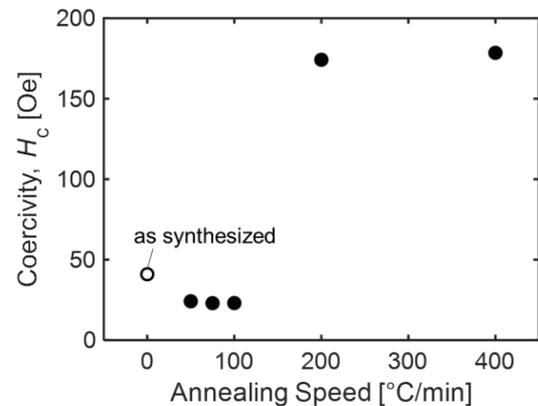


Fig. 7 Change in coercivity (H_c) of Fe-B particles with annealing speed.

それらの結果を Fig. 8 に示す。いずれの微粒子においても、複素透磁率の実部 (μ') はおよそ 0.5 GHz 付近の周波数までは一定で、それ以上の周波数帯域では急激に減少した。虚部 (μ'') は、 μ' が減少する 0.5 GHz 付近から増加し始め、1–3 GHz の周波数帯域でブロードなピークが観測された。このピークは外部磁界の印加ともない高周波帯域に移動することから FMR に由来している。また、加熱速度が 100 °C/min 以下の場合には、いずれの微粒子においても、 $\mu'' - f$ 形状に大きな変化は見られなかった。一方で、加熱速度が 200 °C/min 以上になると、 μ'' のピーク幅が増加し、ピークの大きさが減少する傾向が見られた。このブロードな

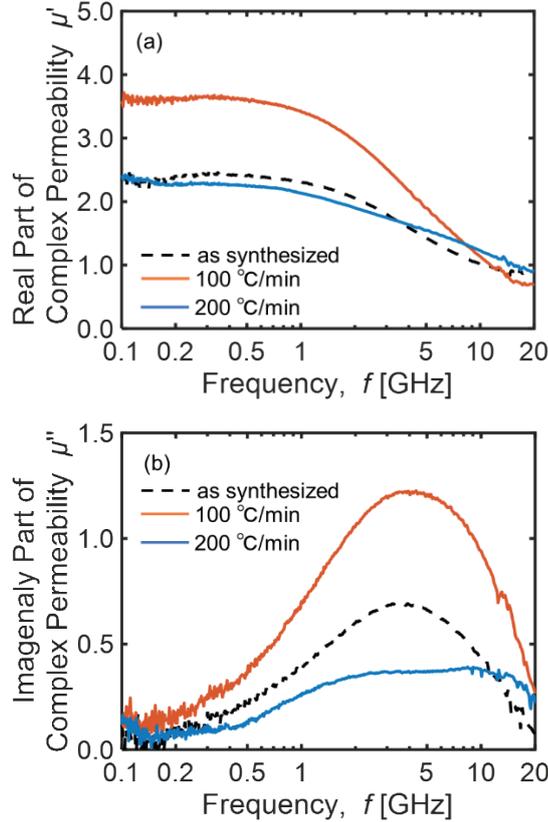


Fig. 8 Complex permeability of Fe-B particles: (a) real part μ' , (b) imaginary part μ'' .

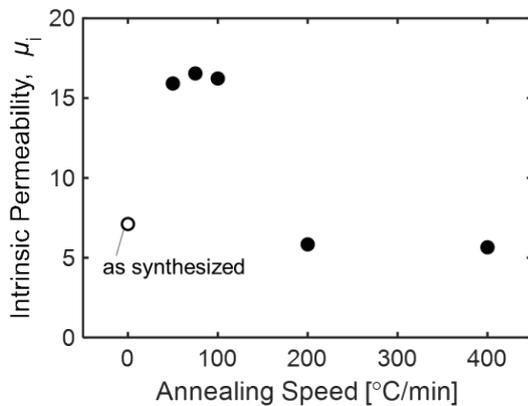


Fig. 9 Annealing speed dependence of intrinsic permeability μ_i in Fe-B particles.

ピークは微粒子間の静磁気結合や微粒子内部の異方性磁界の影響によると考えられる。微粒子の欠陥や歪みなどに起因する等価的な異方性磁界や結晶磁気異方性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、

$$f_{\text{FMR}} = \frac{\lambda}{2\pi} (N_{\text{d,eff}} \cdot \sigma_s \cdot d + H_{\text{an}}) \quad (1)$$

で表される¹⁹⁾。ここで、 $N_{\text{d,eff}}$ は有効反磁界係数、 σ_s は飽和磁化、 d は密度、 H_{an} は異方性磁界である。集合体からなる微粒子の $N_{\text{d,eff}}$ は、微粒子内部の反磁界と粒子間で生じる静磁氣的相互作用の差で表される。したがって、個々の微粒子において $N_{\text{d,eff}}$ が異なるため、 f_{FMR} は分散するものと考えられる。さらに、加熱速度の上昇により Fe-B 化合物 (硬磁性相) が析出したため、 f_{FMR} は H_{an} の影響についても考慮する必要がある。個々の微粒子で H_{an} 値にばらつきが生じ、 f_{FMR} の分散に反映されていると考えられる。以上から、Fe-B 微粒子における FMR に由来するピークは、ブロードなピークとなり、硬磁性相の析出によって、ピーク幅がより広がったものと考えられる。

また、集合体からなる微粒子において、測定される透磁率 μ_p は、孤立粒子の反磁界により生じる微粒子間の静磁気結合の影響を受けているため、孤立粒子本来の透磁率 μ_i を以下の Bruggeman の関係式

$$C_p \frac{\mu_p - \mu_i}{\mu_p + 2\mu_i} + (1 - C_p) \frac{\mu_0 - \mu_i}{\mu_0 + 2\mu_i} = 0 \quad (2)$$

を用いて推定する²⁰⁾。ここで、 C_p は微粒子の充填率、 μ_p は測定されたコンポジットシートの透磁率、 μ_0 は真空中の透磁率である。Fig. 9 に Fe-B 微粒子における μ_i と加熱速度の関係を示す。なお、比較のため、as-synthesized の結果も併記した。加熱速度が 50–100 °C/min の高速加熱では、 μ_i はおよそ一定の値を示し as synthesized と比較して増加する傾向がみられた。これは、熱処理による微粒子内部の応力緩和に起因すると考えられる。その一方で、加熱速度が 100 °C/min より速くなると、 μ_i は減少する傾向となった。この傾向は、加熱速度の増加により、Fe-B 化合物 (硬磁性相) が析出して異方性が増加したことによると考えられる。

以上の結果から、本研究で合成したサブミクロン Fe-B 微粒子は、加熱速度 100 °C/min 付近での熱処理により、軟磁気特性が最も改善され、高い飽和磁化かつ優れた高周波磁気特性を有することがわかった。

4. まとめ

水溶液還元反応法により合成したアモルファス Fe-B 微粒子に対して異なる加熱速度で熱処理を施し、その構造および磁気特性への影響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、平均粒径 $D_{50} = 708 \pm 9.6$ nm の分散した球状粒子であった。結晶構造は、アモルファス状態であった。これに対して、加熱速度 50–100 °C/min の熱処理ではアモルファス状態が保たれ、加熱速度 200–400 °C/min の熱処理では、 α -Fe 相と Fe_3B 相の混相へと変化した。

また、磁気特性に関しては、50–100 °C/min の加熱速度で熱処理すると、飽和磁化 σ_s は 153 emu/g まで増加し、Fe-B 微粒子の

固有透磁率は 7 から 17 に増加した。加えて、保磁力 H_c は 23 Oe まで低下した。

以上の結果より、加熱速度を 100 °C/min 付近まで増加して熱処理を施した粒子の内部応力を緩和することにより、Fe-B 粒子の磁気特性を著しく改善できることがわかった。

謝辞 本研究を行うにあたり、微粒子の合成に関しては、東北大学学際フロンティア研究所 増本 博 教授、XRD に関しては、東北大学多元物質科学研究所 岡本 聡 教授、谷口 卓也 助教、VSM に関しては、東北大学大学院工学研究科 齊藤 伸 教授、DTA に関しては、東北大学金属材料研究所 梅津 理恵 教授のご協力を得ました。ここに感謝いたします。

研究の一部は、文部科学省革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777, データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト JPMXP1122715503, および科研費挑戦的萌芽 24K21602 のもとで行われました。また、東北大学 CIES および東北大学 CSIS の支援のもとで行われました。

References

- 1) X. She, A. Q. Huang, Ó. Lucía, and B. Ozpineci: *IEEE Trans. Ind. Electron.*, **64**, 8193 (2017).
- 2) J. B. Casady and R. W. Johnson: *Solid-State Electron.*, **39**, 1409 (1996).
- 3) E. A. Jones, F. F. Wang, and D. Costinett: *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Power Electron.*, **4**, 707 (2016).
- 4) T. J. Flack, B. N. Pushpakaran, and S. B. Bayne: *J. Electron. Mater.*, **45**, 2673 (2016).
- 5) F. Roccaforte, P. Fiorenza, G. Greco, R. L. Nigro, F. Giannazzo, F. Iucolano, and M. Saggio: *Microelectron. Eng.*, **66**, 187 (2018).
- 6) J. Hanson and D. J. Perreault: *IEEE Power Electron. Mag.*, **7**, 35 (2020).
- 7) J. Biela, U. Badstuebner and J. W. Kola: *IEEE Trans. Power Electron.*, **24**, 288 (2009).
- 8) M. Leary, P. R. Ohodnicki, and M. E. McHenry: *JOM*, **64**, 772 (2012).
- 9) J. M. Silveyra, E. Ferrara, D. L. Huber, and T.C. Monson: *Science*, **362**, 6413 (2018).
- 10) S. Kulkarni, D. Li, N. Wang, S. Roy, C. Ó. Mathúna, G. Young, P. McCloskey: *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 1 (2014).
- 11) Masood, H. A. Baghbaderani, V. Ström, P. Stamenov, P. McCloskey, C. Ó. Mathúna, Santosh Kulkarni: *J. Magn. Magn. Mater.*, **483**, 54 (2019).
- 12) R. Hasegawa: *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 3555 (2012).
- 13) R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller, and P. Renaud: *J. Appl. Phys.*, **96**, 519 (2004).
- 14) K. Murata, T. Miyazaki, H. Masumoto, and Y. Endo: *Trans. Magn. Soc. Jpn.* (Special Issues), **5**, 1 (2021).
- 15) C. Masumoto, K. Wakabayashi, T. Miyazaki, S. Muroga, and Y. Endo: *Abst ICM2024*, Bologna, Italy, Jun. 2024
- 16) B. Zang, R. Parsons, K. Onodera, H. Kishimoto, A. Kato, A. C. Y. Liu, and K. Suzuki: *Scr. Mater.*, **132**, 68 (2017).
- 17) S. Takeda and M. Naoe: *J. Magn. Magn. Mater.*, **449**, 530 (2018).
- 18) W. Li, Y.H. Yang, C. X. Xie, Y. Z. Yang, H. Y. Liu, K. W. Wang, Z. L. Liao: *J. Magn. Magn. Mater.*, **498**, 166128 (2020).
- 19) Y. Shimada, *Magnetics Jpn.*, **5**, 74 (2010) (in Japanese).
- 20) R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller, and P. Renaud: *J. Appl. Phys.*, **96**, 519 (2004).

2024年10月22日受理, 2024年12月25日採録