

ナノ粒子を使った高周波通信機器用バルク磁性材料

Bulk Magnetic Material Using Nanoparticles for High-Frequency Communication Equipment

末綱 倫浩

原田 耕一

末永 誠一

■ SUETSUNA Tomohiro

■ HARADA Koichi

■ SUENAGA Seiichi

各種通信機器では、機器の小型化と通信の安定化が強く求められており、高周波帯域で高透磁率かつ低損失のバルク磁性材料はこれらの要望を満たすためのキー材料になると期待されている。

東芝は、高周波帯域で高透磁率と低損失を実現するために、金属/酸化物のコア/シェル磁性ナノ粒子を高密度に充填したバルク磁性材料を開発した。コア/シェル磁性ナノ粒子は、約20 nmの小粒径にも関わらず高い耐酸化性を示し、これによってミリオーダーの厚さのバルク化が可能になった。開発した材料は、1 GHz帯で比透磁率が3.2、損失がほぼ0%で、高周波通信機器用のバルク磁性材料として高いポテンシャルを備えていることが明らかになった。

Bulk magnetic materials possessing both high permeability and low loss in the high-frequency band are currently attracting attention as key materials to achieve stable communication and compactness in various types of communication equipment.

In order to satisfy these requirements, Toshiba has developed a bulk magnetic material formed by compacting iron-cobalt-aluminum (FeCoAl)-system core/shell magnetic nanoparticles of metal/oxide with a resin. The FeCoAl-system core/shell nanoparticles make it possible to synthesize bulk material of millimeter-order thickness due to their high oxidation resistance despite their small particle size of approximately 20 nm. From the results of experiments, we have confirmed that the synthesized bulk magnetic material achieves a relative permeability of 3.2 and a loss factor of approximately 0% at 1 GHz. This performance is sufficient for application of the bulk magnetic material to communication equipment in the high-frequency band.

1 まえがき

近年、携帯電話や、RF (Radio Frequency) タグ、無線LANなどの各種通信機器では、機器の小型化と通信の安定化が強く求められており、高周波帯域で高い透磁率と低い損失の特性を備えた磁性材料の重要性が高まっている^{(1), (2)}。更には、高出力化や高感度化などに対応可能なバルク化が求められている。

高周波用磁性材料に必要な特性を実現するためには、飽和磁化の大きな磁性金属のナノ粒子を電気抵抗率の高いマトリックス中に高密度に充填したナノグラニューラー型の構造が有効と考えられている⁽³⁾。しかし、一般に金属ナノ粒子は極めて酸化しやすく磁気特性が劣化しやすいため、ナノグラニューラー型構造の実現には、金属ナノ粒子の耐酸化性の向上が重要な課題である。特に、バルク化のプロセスでは、金属ナノ粒子が混合や成型などの過酷な条件下にさらされるため、よりいっそうの高い耐酸化性を付与することが求められる。また、優れた磁気特性を実現するためには、金属ナノ粒子の粒径は均一で分散性の高い状態にすることも求められる。このような背景から、これまでは、ナノグラニューラー型構造は、不活性雰囲気中で成膜する薄膜プロセスだけで検討されてきた。

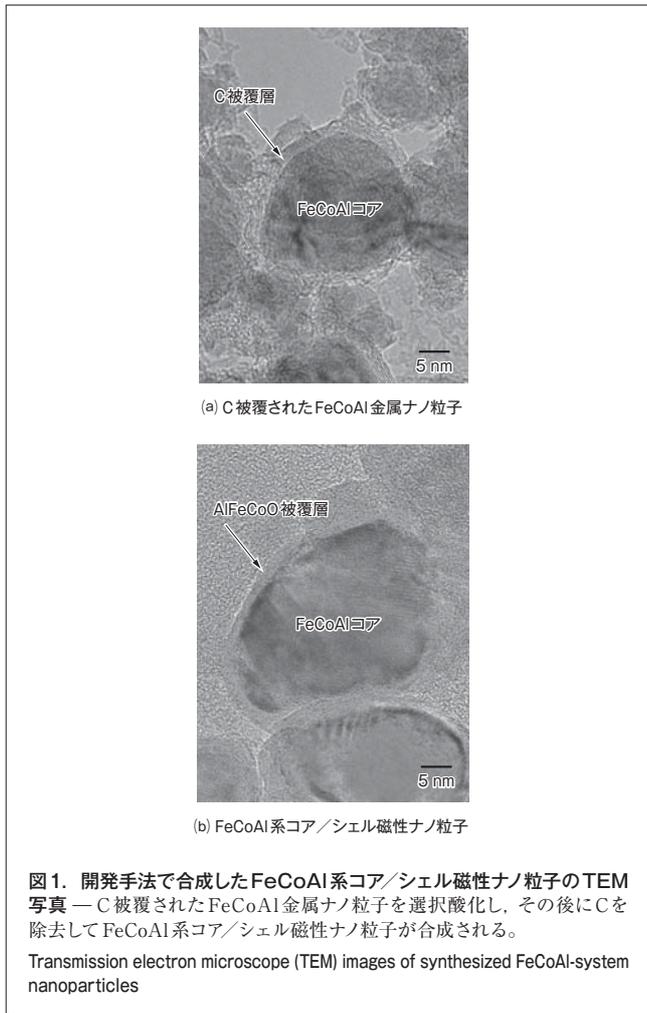
東芝は、高い耐酸化性と均一分散性を実現するために、金属/酸化物のコア/シェル磁性ナノ粒子の開発を行っている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

この粒子は、金属ナノ粒子（コアに相当）をわずかに酸化させることによって、コア表面に酸化物被覆層（シェルに相当）を自己形成させた粒子である。コアの金属カチオンが内部から表面に向かって拡散し、表面で酸素と反応して酸化物被覆層を形成するため、コアとシェルの間の界面は密着性が高く、耐酸化性が向上する。また、コア/シェルの組織形成過程を制御することによって、粒子の均一分散性を向上させることができる。

ここでは、自己形成型の鉄-コバルト-アルミニウム (FeCoAl) 系コア/シェル磁性ナノ粒子の合成と、これを成型した新しいバルク磁性材料について述べる。

2 コア/シェル磁性ナノ粒子の合成

開発手法では、熱プラズマ法によって炭素 (C) で被覆されたFeCoAl金属ナノ粒子を合成した後、アルミニウム (Al) の選択酸化と、水素ガス (H₂) フロー下でC + 2H₂ → CH₄の反応を利用してC被覆層の分解除去を行い、Al系酸化物でFeCoAlコアが被覆されたコア/シェル磁性ナノ粒子を合成した。一般に、金属ナノ粒子は酸化しやすいだけでなく、活性が高く周囲の金属ナノ粒子と凝集及び粒成長を起こしやすい傾向にあり、このことが金属ナノ粒子における均一分散の障壁の一つとなっている。当社は、C被覆を利用することによって、合成プロセス中の金属ナノ粒子の凝集及び粒成長を抑制し、粒子



の均一分散を実現した。

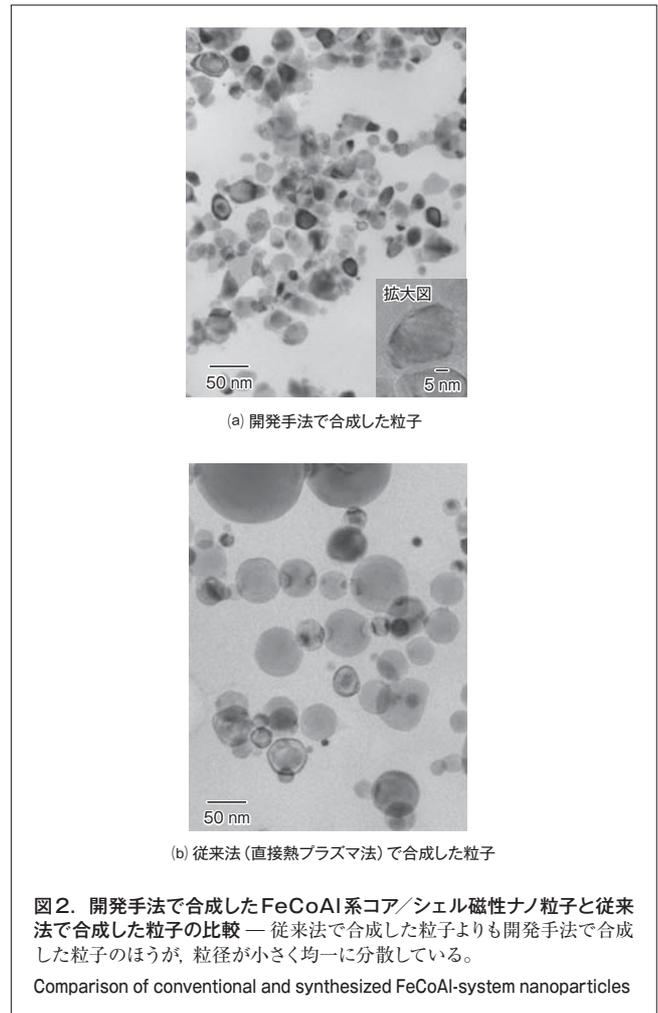
C被覆されたFeCoAl金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を図1(a)に示す。エネルギー分散型X線分光法 (EDX) 分析から、粒径約10 nmの粒子の表面に、厚さ2～3 nmのC被覆層が形成されていることがわかる。

Alの選択酸化はC被覆層を介して行う。粒子の構成元素であるAlを酸化させて被覆層を形成するため、粒子との高い密着性が期待できる。

酸化後のC除去は水素ガスフロー下での熱処理で行う。金属ナノ粒子の触媒作用を利用し、金属ナノ粒子の粒成長を抑制できる中低温度でCの分解除去を行う点がポイントである。

選択酸化と、C除去処理後のFeCoAl系コア/シェル磁性ナノ粒子のTEM写真を図1(b)に示す。EDX分析から、2～4 nmのアルミニウム-鉄-コバルト-酸素 (AlFeCoO) 酸化物被覆層で覆われた約20 nmのFeCoAl系コア/シェル磁性ナノ粒子を合成できた。また、C分解除去処理の温度を変えることによって、磁性ナノ粒子の粒径を制御することが可能で、当社は粒径が約20 nmと約30 nmの2種類の粒子を合成した。

開発手法で合成したナノ粒子 (約20 nm) のTEM写真を図2(a)

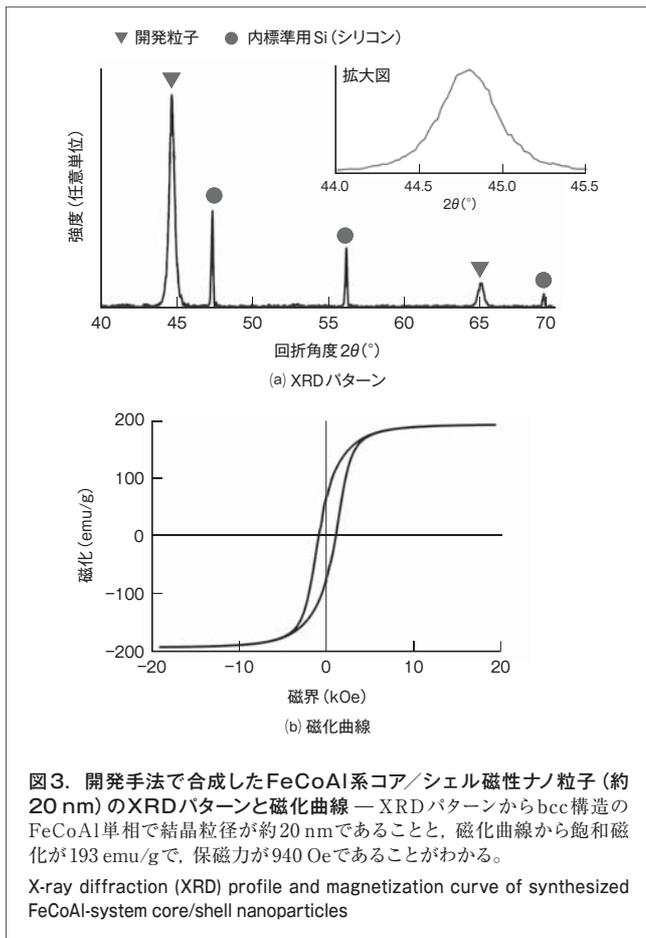


に、C被覆なしの直接熱プラズマ法 (従来法) で合成したFeCoAl系ナノ粒子のTEM写真を図2(b)にそれぞれ示す。凝集及び粒成長を抑制し耐酸化性を向上させた合成プロセスにより、従来法よりも粒径が小さく、かつ粒度分布の狭い均一な磁性ナノ粒子を合成できることがわかった。

開発手法で合成した粒径約20 nmのFeCoAl系コア/シェル磁性ナノ粒子のX線回折 (XRD) パターン及び磁化曲線を図3に示す。

図3(a)のXRDから、開発手法で合成した磁性ナノ粒子が体心立方 (bcc) 構造のFeCoAl相単相で、XRD最強線ピークの半値幅から見積もった結晶粒径が約20 nmであることがわかった。また、図1(b)に示したTEM写真から組織的な粒径も約20 nmであったことから、開発手法で合成した磁性ナノ粒子は単磁区構造を可能にする単結晶粒子であることがわかった。これらのことから、この粒子を用いることで、回転磁化を利用した、高周波帯域で低損失の材料合成が期待できることがわかった。

一方、図3(b)の磁化曲線から、コア/シェル磁性ナノ粒子の飽和磁化が約193 emu/gであり、鉄-コバルト (Fe_{0.7}Co_{0.3}) 合

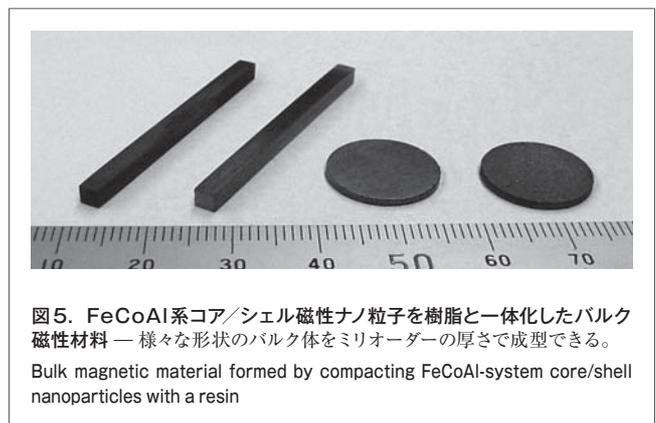
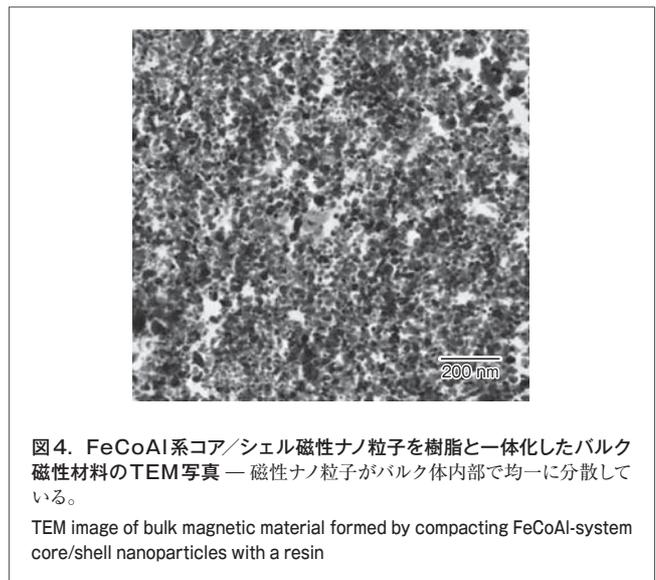


金の飽和磁化である約240 emu/gの約80%の高い値を実現できていることがわかった。また、保磁力は約940 Oeであるが、粒径を約20 nmから約30 nmに変えることによって、約940 Oeから約360 Oeに変化させることが可能であった。これは、粒径の違いによって、磁気異方性が変化することが理由である⁽⁶⁾。一般に、材料の磁気異方性を変化させることによって、透磁率や、強磁性共鳴周波数などの高周波磁気特性を制御することができる。これらのことから、この磁性ナノ粒子の粒径を変化させることによって、磁気異方性を制御し、これにより高周波磁気特性を制御できる可能性があることがわかった。

3 コア/シェル磁性ナノ粒子のバルク化

開発手法で合成したFeCoAl系コア/シェル磁性ナノ粒子を、樹脂とともに一体化したバルク磁性材料を開発した。

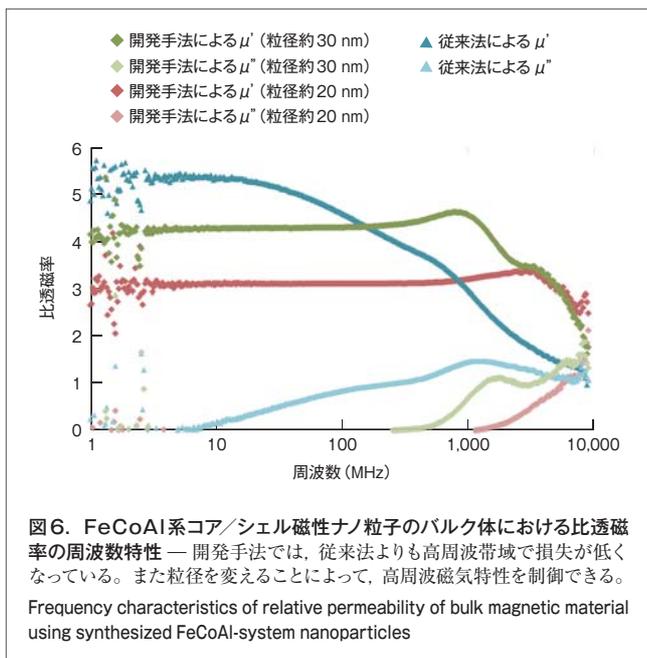
このTEM写真を図4に示す。バルク化プロセス後でも、材料内部で磁性ナノ粒子が均一に分散していることがわかった。バルク体の飽和磁化は最大で0.68 Tであった。また、バルク体に含まれる磁性ナノ粒子の正味の飽和磁化はバルク化前後で変化がなく、樹脂と一体化するバルク化プロセスでも、磁性ナノ粒子は高い耐酸化性を備えていることが確認できた。



開発したバルク磁性材料を各種形状に成型した例を図5に示す。様々な形状のバルク体を容易に成型できることがわかった。

開発手法で合成したFeCoAl系コア/シェル磁性ナノ粒子の粒径約20 nmと約30 nmのバルク体における比透磁率の周波数特性を図6に示す。図6には比較のために、直接熱プラズマ法 (従来法) で合成したFeCoAl系ナノ粒子を使ったバルク体のデータを併せて示す。従来法では、図2(b)に示したように粒径が大きく粒度分布も幅広いため、低周波帯域から損失が増加しそれに伴い比透磁率が低下する。すなわち、複素比透磁率の虚部 (μ'') の増加に伴い実部 (μ') が低下し、1 GHz帯で比透磁率が3.0、損失係数が49%であった。一方、開発手法で合成したバルク体は、損失が1 GHz帯まで抑制されることがわかった。これは、粒子の小粒径化とコア/シェル化、更に樹脂中への均一分散により、渦電流損失が大きく低減された効果によるものと考えられる。

粒径が約20 nmのバルク体は、1 GHz帯で比透磁率が3.2、損失係数が約0%であり、磁気異方性が大きく強磁性共鳴周



波数が高周波化し、GHz帯域での損失が小さくなることがわかった。一方、粒径が約30 nmのバルク体は、GHz帯域での損失は大きくなるが、数百MHz帯域では損失係数がほぼ0%である。粒径約20 nmのバルク体よりも比透磁率が高いため、低周波帯域で適した材料と言える。

これらのことから、開発手法で合成したバルク磁性材料では、含有するコア/シェル磁性ナノ粒子の粒径を変化させることによって磁気異方性を制御でき、これによって透磁率や強磁性共鳴周波数が変化するため、周波数帯域に応じて幅広く適用できる可能性があることがわかった。

4 あとがき

開発手法では、熱プラズマ法を使いC被覆と選択酸化を利用した、独自の自己形成型のFeCoAl系コア/シェル磁性ナノ粒子を合成した。この粒子は耐酸化性が高く、また粒径分布の狭い均一な粒子であることが確認できた。この粒子を樹脂とともに高密度充填化させることによって、バルク磁性材料を開発した。開発したバルク磁性材料は1 GHz近傍まで比透磁率が3.2、損失がほぼ0%を示し、高周波帯域で低損失の磁気特性を備えることがわかった。また、この高周波磁気特性は磁性ナノ粒子の粒径によって制御可能であることがわかった。すなわち、開発した材料は、高周波通信機器用のバルク磁性材料として高いポテンシャルを備えていることが明らかになった。

この研究の一部は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の「ナノテク・先端部材実用化研究開発」の支援を得て行われた。

文献

- (1) Saidani, M. et al. High-quality radio-frequency inductors on silicon using a hybrid ferrite technology. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 22, 2004, p.4496 - 4498.
- (2) Hankui, E. et al. Low loss magnetic plate application for increasing radiation efficiency of cellular telephones. *IEICE Trans. Electron* **E84-C**, 6, 2001, p.814 - 822.
- (3) Ohnuma, S. et al. High-frequency magnetic properties in metal-non-metal granular films (invited). *J. Appl. Phys.* **79**, 8, 1996, p. 5130-5135.
- (4) Suetsuna, T. et al. Synthesis of self-forming core/shell nanoparticles of magnetic metal/nonmagnetic oxide. *Acta Mater.* **78**, 2014, p.320 - 327.
- (5) Suetsuna, T. et al. Fabrication of nanocomposite using self-forming core/shell nanoparticles and its magnetic properties at up to GHz bands for high-frequency applications. *J. Appl. Phys.* **106**, 8, 2009, p.084321-1 - 084321-5.
- (6) Suetsuna, T. et al. Effects of crystalline grain size and packing ratio of self-forming core/shell nanoparticles on magnetic properties at up to GHz bands. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 13, 2011, p.1793 - 1798.



末綱 倫浩 SUETSUNA Tomohiro

研究開発統括部 研究開発センター 機能材料ラボラトリー主任 研究員。新規磁性材料の研究・開発に従事。日本磁気学会 会員。

Functional Materials Lab.



原田 耕一 HARADA Koichi, D.Eng.

研究開発統括部 研究開発センター 機能材料ラボラトリー研究 主務, 博士 (工学)。新規磁性材料の研究・開発に従事。日本セラミックス協会 会員。

Functional Materials Lab.



末永 誠一 SUENAGA Seiichi, D.sEng.

研究開発統括部 研究開発センター 機能材料ラボラトリー研究 主幹, 博士 (工学)。新規磁性材料の研究・開発に従事。日本金属学会 会員。

Functional Materials Lab.