

共蒸着 FeCo-MgF₂ グラニューラー膜の Fe 含有量の影響

宮本光教*, 久保利哉*, 須江聡**, 曾根原誠**, 佐藤敏郎**
 (*シチズンファインデバイス, **信州大学)

Effect of Fe content on FeCo-MgF₂ granular films prepared by co-evaporation.

M. Miyamoto, T. Kubo, S. Sue, M. Sonehara, T. Sato
 (*Citizen Finedevice Co.,Ltd., **Shinshu University)

はじめに

SiC/GaN 半導体をはじめとする次世代パワー半導体は、電動車や充電インフラ、電源用途に用いられ、その市場規模は、2030年には2021年比で10倍以上と予測されている¹⁾。高効率(省電)を目指す各デバイス開発において、回路シミュレーションと高精度な電圧/電流計測は極めて重要であり²⁾、小型かつ主回路に影響を与えないセンサが求められている。正確な局所電流計測のために、著者らはファラデー効果を利用した光プローブ電流センサの研究を進めている。本センサの感応素子として、第46回日本磁気学会学術講演会で、等方性 Co-MgF₂ グラニューラー膜を提案した³⁾。これにより、低磁界における感度が大幅に向上し実際のセンサにおいて、数 A 以上の電流計測が可能となった。反面、Co ナノ粒子は磁化が小さく、飽和磁界の低下すなわち計測可能な電流(磁界)範囲が制限される結果となった。本研究では、磁界検出感度が高く、飽和磁界が大きなファラデー素子を実現すべく、従来の Co-MgF₂ 組成に Fe を添加した FeCo-MgF₂ グラニューラー膜を作製し、Fe 含有量の影響を調査した。

実験方法

Fe と Co を同一のルツボに Fe を 0~50 at.% の範囲で調製し溶解した FeCo 合金と、マトリックス材料 MgF₂ を用いて、共蒸着法によりガラス基板上に FeCo-MgF₂ グラニューラー膜を蒸着した。この時、成膜中のガラス基板温度は 450°C とし、FeCo と MgF₂ のレート比を FeCo : MgF₂ = 1:4 (FeCo; 0.05 nm/s, MgF₂; 0.2 nm/s) とした。Fe, Co 比を変更した試料の波長 1550 nm における透過率とファラデー回転角から性能指数 FOM [°/(kA・m⁻¹・dB)] を³⁾、磁化曲線から飽和磁界 H_s を求め、Fe 含有量による影響を調べた。また、XPS により各試料の結合状態を確認した。

実験結果

Fig. 1 に FeCo ナノ粒子の Fe 含有量を 0~50 at.% まで変化させた場合の性能指数 FOM と飽和磁界 H_s を示す。光プローブ電流センサへの搭載を考えた場合、FOM は磁界検出感度に相当し、飽和磁界の大きさは磁界検出範囲に相当する。Fe を添加することでナノ粒子の磁気モーメントが増大し、Fe の含有量 20 at.% 程度までは飽和磁界が単調に増加したが、25 at.% では逆に低下した。ここでは示していないが Fe の含有量 50 at.% の磁化曲線では明確なヒステリシスが観察された。これは Fe の含有量 25 at.% 以上で、蒸着真空層内の残留酸素の影響により FeCo ナノ粒子の酸化が顕著になったことが要因と推定される。Fe の含有量 15 at.% までは、FOM がほとんど低下することなく、飽和磁界が増大した。

参考文献

- 1) <https://eetimes.itmedia.co.jp/ee/articles/2205/25/news041.html> (As of June 14, 2023).
- 2) X. Yang, Z. Wang, Y. Ding, J. Li, M. Xu., *IET Power Electron.*, **15**, 728-737 (2022).
- 3) M. Miyamoto, T. Kubo, S. Sue, M. Sonehara, T. Sato., *T. Magn. Soc. Jpn.*, **7**, 22-28 (2023).

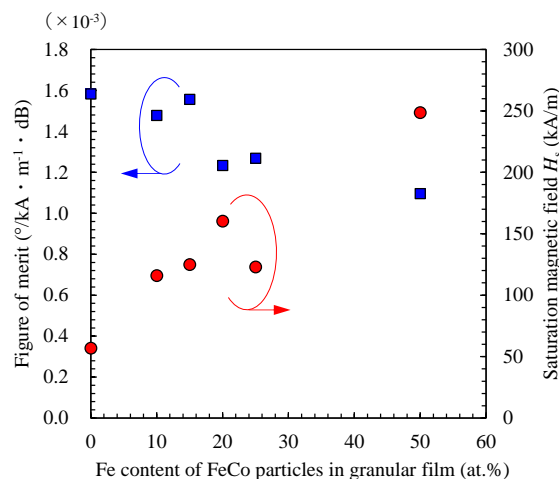


Fig. 1 Fe content in FeCo-particles dependence of figure of merit and saturation magnetic field.

ナノグラニューラルバルク材料の作製と電磁気特性

小林伸聖、岩佐忠義、池田賢司、直江正幸、荒井賢一
(公益財団法人 電磁材料研究所)

Fabrication of bulky nanogranular materials and their electromagnetic properties
Nobukiyo Kobayashi, Tadayoshi Iwasa, Kenji Ikeda, Masayuki Naoe, Ken-Ichi Arai
(DENJIKEN-Research Institute for Electromagnetic Material)

はじめに

Fe、Co、および FeCo 合金などの強磁性金属と、窒化物、酸化物、およびフッ化物などのセラミックとの複相構造であるナノグラニューラル材料は、セラミックスから成るマトリックス中にナノメートルサイズの磁性金属粒子がほぼ均一に分散した微細な構造を有し、その膜構造に起因する量子サイズ効果によって、新しい原理に基づくユニークかつ多様な機能性を発揮するため、様々な電磁気デバイスへの応用も期待されている。一方、これらのナノグラニューラル材料は、スパッタ法などによって作製されるため、膜厚がサブミクロンから数ミクロン程度の薄膜材料であり、その形状から応用範囲に制限がある。本研究では、スパッタ法で作製したナノグラニューラル薄膜を出発原料として、厚さが約 1 mm 程度の板状、リング状のバルクサンプルを作製し、高周波透磁率特性および誘電特性を検討した。

実験方法

試料は、スパッタ法によってナノグラニューラル薄膜を作製し、その後、基板から剥離することによって粉末状に粉砕し、それを加圧成型することによって作製した。詳細には、まず、タンデム法によって 76 mm φ の FeCo 合金ターゲットを、他方に同じく 76 mm φ の BaF₂ または MgF₂ ターゲットを配置し、同時スパッタしてナノグラニューラル膜を得た。タンデム法とは、両ターゲット直上を基板が交互に通過するように基板ホルダーを回転(公転)させて薄膜材料を得る方法である。公転する基板ホルダーの円周軌道上の広い範囲に成膜することが可能であるため、この軌道に可能な限り基板を並べれば、一回の成膜で多くの薄膜を得ることができる。次にこの薄膜を基板から剥離し、フレック状になったものを粉砕して原料粉末とした。これを所定の形状の金型を用いてプレスすることにより、リングあるいは板状のバルク試料を得た。得られた試料は、真空中で最高 800°C までの任意温度で加熱した。組成は波長分散型 X 線分析装置(WDS)で評価し、結晶構造は X 線回折法(XRD)によって評価した。静磁化特性は試料振動型磁力計(VSM)、複素透磁率の周波数特性および誘電特性の評価にはインピーダンスアナライザ(マテリアルアナライザ)を用い、最大 1 GHz までの周波数範囲で行った。

結果

Fig. 1 には今回得られた FeCo-BaF バルクサンプルを示す。成型状態でも、形状の安定した試料の作製が可能である。Fig. 2 には、無加熱の FeCo-MgF リングコアの複素透磁率スペクトルを示す。1 GHz までの測定周波数範囲において、ほぼフラットな実部 μ' を示しており、バルク状に成型後も、薄膜状態と同様の良好な高周波透磁率特性を示していることが判った。

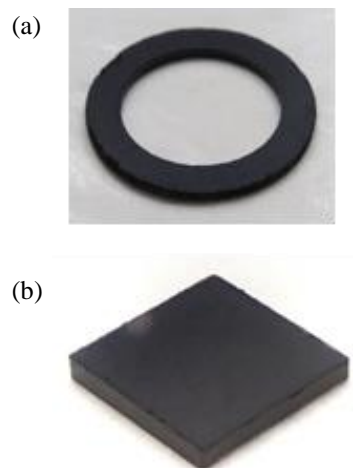


Fig.1 Photographs of FeCo-BaF nanogranular dust cores: (a) ring with outer diameter of 20 mm, inner diameter of 14 mm, and thickness of 1 mm, (b) pellet with projected area of 10 mm² and thickness of 1 mm.

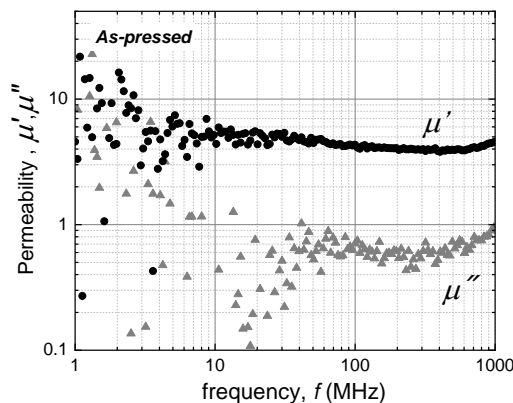


Fig.2 Frequency dependence of complex permeability of FeCo-MgF nanogranular ring core (as-pressed).

Co-BaF/BaF 積層ナノグラニューラー薄膜の磁気光学効果

池田 賢司, 小林 伸聖, 荒井 賢一

(公益財団法人 電磁材料研究所)

Magneto-optical effect in Co-BaF/BaF multilayer nanogranular films

Kenji Ikeda, Nobukiyo Kobayashi, Ken-Ichi Arai

(Research Institute for Electromagnetic Material, DENJIKEN)

はじめに

ナノグラニューラー磁性薄膜は、絶縁体等のマトリックス中に磁性金属ナノ粒子を分散させた構造を有しており、多様な物性を示すことで知られている。我々のグループは、フッ化物系ナノグラニューラー膜が光透過性を示し¹⁾、大きいファラデー効果を示すことを見出した²⁾。ナノグラニューラー薄膜における大きな磁気光学効果は、マトリックス界面近傍の磁性原子の磁気モーメントがエンハンスされることに起因すると考えられる²⁾。ナノグラニューラー構造は、ナノ磁性粒子に起因する磁気光学効果を示すが、磁性金属の光吸収により光透過性に課題がある。光透過率を高めることが可能となれば、品質係数(Figure of Merit)の改善を通じて光デバイスへの応用を加速することが期待される。本研究では、高い光透過率を有する薄膜の作製を目的として、ナノグラニューラー薄膜とBaFを積層した薄膜を解析した。ここでは、Co-BaF/BaF積層ナノグラニューラー膜の、磁気光学効果および光学特性について報告する。

実験方法

積層ナノグラニューラー薄膜の成膜は、BaF₂焼結ターゲットとCoターゲットを用い、Arガス雰囲気においてシャッター制御することにより各層の厚みの異なる試料を作製した。成膜は400°Cの加熱雰囲気で行い、膜厚約300nmの薄膜を作製した。ファラデー効果の波長依存性は、分光式ファラデー効果測定装置(NEOARK, BH-501F-SVI)を用いて評価した。薄膜の光透過率は、分光光度計(Shimadzu, UV-3150)を用いて測定した。誘電率はエリプソメータ(Horiba, UVISEL-Plus)によって解析した。

実験結果

ナノグラニューラー層の厚みを変えて成膜したCo-BaF(x nm)/BaF(1.5nm)積層ナノグラニューラー薄膜(400°C熱処理)のファラデー回転スペクトルをFig.1に示す。ファラデー回転角の絶対値は、通常のナノグラニューラー構造試料が最も大きい値となり、積層薄膜はナノグラニューラー層厚みに応じて回転角が変化している。BaF層の積層により、Coの含有量が増加したことに起因すると考えられる。Fig.2に実効透過率の波長依存性を示す。積層構造膜は透過率が高くなり、ナノグラニューラー層の厚みの減少に応じて透過帯域が広がっていることが確認できる。BaFを積層することにより、ナノグラニューラー層のCo粒子の粒径が変化することが影響していると推測できる。報告では、ファラデー回転角及び実効透過率、誘電率から算出したFoMについても議論する。

謝辞

本研究はJST-CREST、JPMJCR19T1の助成を受けたものです。

Reference

- 1) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi and S. Maekawa, Sci. Rep., 6, 34227 (2016).
- 2) N. Kobayashi, K. Ikeda, B. Gu, S. Takahashi, H. Masumoto and S. Maekawa, Sci. Rep., 8, 4978 (2018).

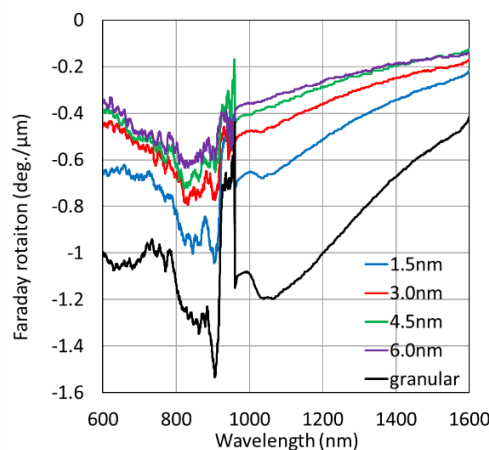


Fig.1 Faraday rotation spectra of Co-BaF/BaF films.

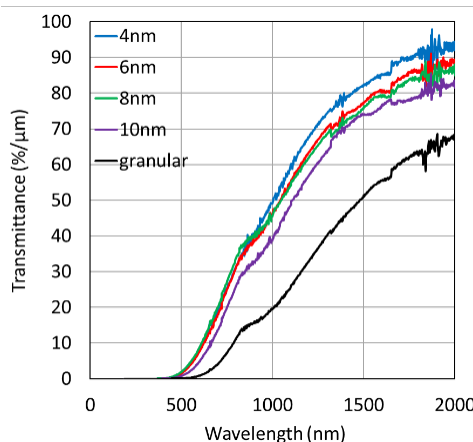


Fig.2 Transmission of Co-BaF/BaF films.

Fe-Fe₃O₄ ナノ粒子共凝集体の作製とその交流磁気特性

柳田翔一、山口恭周、小坂奈月、五月女容之、Cathy E. McNamee, 山本真平、齊藤伸、小川智之
(東北大学院工、三恵技研工業株式会社、信州大繊維学部)

Fabrication of Fe-Fe₃O₄ co-aggregated nanoparticles assembly and their AC magnetic property

Shoichi Yanagita^{1,2}, Yukichika Yamaguchi¹, Natsuki Kosaka¹, Yoshiyuki Sotome¹, Cathy E. McNamee³,
Shinpei Yamamoto², Shin Saito¹, and Tomoyuki Ogawa¹

(Dept, Elec, Eng, Grad, School. Eng, Tohoku Univ.

Advanced Research Department, Development Division, Sankei Giken Kogyo Co., Ltd.

Department of Chemistry and Materials, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University)

はじめに

現代社会において多種多様なデバイスや電気機器関連が幅広い周波数帯の電磁波が活用して、漏洩した電磁波が人体や制御系に影響与えることが懸念されている。周波数帯域にあわせた電磁波の遮蔽・吸収の材料・技術は常に必要である。例えば、ハイブリッド車や電気自動車 (EV) では 100 kHz 以下の低周波電磁波に対して鉄板を用いた遮蔽技術以外の有効な技術はまだ確立されてない。本研究では、強磁性ナノ粒子の磁化のブロッキング現象および磁気双極子相互作用に着目し、新しい電磁波吸収材料として磁気モーメントの異なるナノ粒子を混合したナノ粒子共凝集体を作製した。またその交流磁気特性を評価し、磁気損失機構と材料組成との関係を議論した。

実験方法

熱分解法を用いて Fe^[1]と Fe₃O₄^[2]ナノ粒子をそれぞれ合成した。これらのナノ粒子を Fe : Fe₃O₄ = 9 : 1, 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7, 1 : 9 の質量比でトルエン 10 ml に再分散させた。その溶液にエタノール 30ml 加えて、超音波攪拌(10 min)、その後遠心分離(5000 rpm, 10 min)を行い、上澄み液を破棄、真空乾燥を行った。得られた黒色粉末に対して、粉末 X 線回折測定(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、交流率測定を用いて評価した。

実験結果

TEM 観察から合成した Fe と Fe₃O₄ のナノ粒子の粒径はそれぞれ 12.5 nm と 3.4 nm であった。Fe、Fe₃O₄、および、それらのナノ粒子共凝集体の磁化曲線から、飽和磁化が混合比率と相関を示すことが確認でき、Fe と Fe₃O₄ のナノ粒子が巨視的に均一に混合していることが分かった。Fig.1 に複素磁化率の温度依存性を示す。Fe₃O₄ ナノ粒子では、 $T_{B1}=21$ K にブロッキング温度を観測した。また Fe ナノ粒子では、 $T_{B2}^{Low}=150$ K 付近で極大を示すことが確認できた。さらに重量比が 5 : 5 の Fe-Fe₃O₄ ナノ粒子共凝集体において、 $T_{B2}^{High}=230$ K に虚部の磁化率 χ'' の極大が観測された。これは Fe や Fe₃O₄ のナノ粒子のみ構成された凝集体では見られないものであった。一方 $T_B=(KV/k_B)\ln(\tau/\tau_0)$ の式より、粒径 12.5 nm で、相互作用のない磁氣的に孤立した Fe ナノ粒子では $T_B^{Fe}=206$ K と見積られ、測定結果の $T_{B2}^{High}=230$ K と近い。よって T_{B2}^{High} は共凝集体中の磁氣的に孤立した Fe ナノ粒子のブロッキング現象によるものだと考えられる。これは Fe-Fe₃O₄ のナノ粒子凝集体の内部では Fe ナノ粒子の間に Fe₃O₄ ナノ粒子が介在することによって、一部の Fe ナノ粒子が磁氣的に孤立した状態であることを示唆している。また Fe-Fe₃O₄ と Fe₃O₄-Fe₃O₄ のナノ粒子間の磁気双極子相互作用は無視できるほど小さくなっていると考えられる。さらに T_{B2}^{Low} が観測されていることから、一部の Fe ナノ粒子同士が局所的に凝集していることが考えられる。

参考文献

- 1) Hiroaki Kura, et. al, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5835 (2010).
- 2) Shouheng Sun, et. al, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 273 (2004).

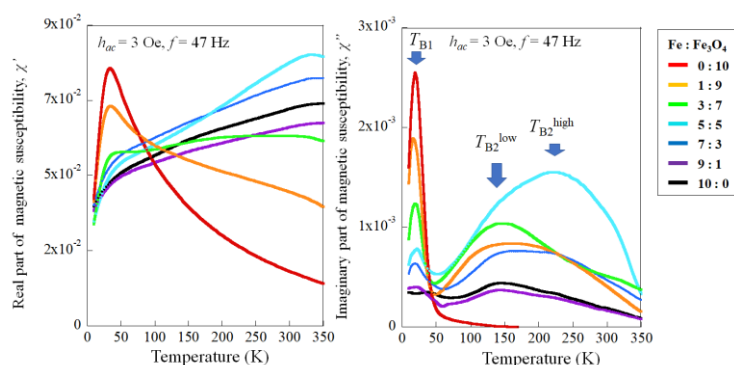


Fig.1 Fe-Fe₃O₄ ナノ粒子共凝集体の複素磁化率の実部(左)および虚部(右)温度依存性.

孤立球殻蛋白質 PfV への Co-Pt ナノ粒子合成

田形 翔¹, 富永 涼¹, 東浦 彰史², 中谷 亮一^{1,3,4}, 中川 敦史⁵, 白土 優^{1,3,4}

(1 大阪大学大学院工学研究科, 2 広島大学医系科学研究科

3 大阪大学 CSRN, 4 大阪大学先導的学際研究機構, 5 大阪大学蛋白質研究所)

Synthesis of Co-Pt nanoparticles in isolated spherical shell protein PfV

Kakeru Tagata¹, Ryo Tominaga¹, Akifumi Higashiura²,

Ryoichi Nakatani^{1,3,4}, Atsushi Nakagawa⁵, and Yu Shiratsuchi^{1,3,4}

(1 Grad. Sch. Eng., Osaka Univ. 2 Grad. Sch. Med., Hiroshima Univ. 3 CSRN, Osaka Univ. 4 OTRI, Osaka Univ.,

5. Institute for Protein Research, Osaka Univ.)

はじめに 近年, 磁性ナノ粒子は医療分野への応用が期待され, 磁気分離や温熱療法への応用のため細胞や蛋白質との結合機能を有する機能性磁気ナノ粒子の開発が進められている. 我々は, 球殻構造をもつ蛋白質 *Pyrococcus furiosus* virus-like particle (PfV) と磁性ナノ粒子を融合した新規機能性ナノ粒子の研究を進めている. PfV は, 超好熱古細菌由来の耐熱性に加えて, 遺伝子操作により球殻構造の内外のアミノ基を制御することで, 外来蛋白質・ウイルスとの結合機能, 金属との結合機能を付与できるなどの特徴を持つ. 我々は, これまでに mm 超サイズの PfV 結晶を作製し, PfV 結晶内部への磁性ナノ粒子の合成, 超常磁性の発現などを報告してきた [1, 2]. 一方, 上記の目的のためには, 磁性ナノ粒子を合成した PfV の孤立化が必要となる. 本研究では, 結晶化前の孤立 PfV に Co-Pt ナノ粒子を合成することを試み, また, 合成した Co-Pt ナノ粒子の磁気特性について検討した結果を報告する.

実験方法 PfV の作製方法については, 我々の既報 [1] を参照されたい. 液中の PfV への金属合成は (1) 目的となる Co-Pt のイオン溶液を調製, PfV にソーキング, (2) 限外ろ過膜による Buffer 交換により余分な金属イオンの除去, (3) 還元剤を投与し PfV 内部の金属イオンを還元, の手順で行った. PfV の粒径の評価には, 動的光散乱法 (DLS) を用いた. PfV への Co-Pt ナノ粒子の合成に際して, ソーキングを行う Co-Pt の組成比を 1:3 で固定し, 総量を変化させた. 得られた PfV について, VSM を用いて室温での磁化曲線を測定した.

実験結果 図 1 に, PfV にソーキングする磁性イオン量を変化させた試料に対する室温での磁化曲線を示す. $\text{Co}^{2+} + \text{PtCl}_4^{2-}$ の総ソーキング量は, PfV 量 (mol) の 1000 倍, 10000 倍とした. 還元後の試料において, 非線形な磁化曲線が得られ, Co-Pt の合成量を増加させることで飽和磁化も高くなることが確認出来た. この結果から PfV 中に Co-Pt ナノ粒子が形成していることが示唆される.

[1] M. Taniguchi, K. Tagata, Y. Shiratsuchi *et al.*, *J. Phys. Chem. Solid.*, 169, 110840 (2022). [2] K. Tagata, Y. Shiratsuchi *et al.*, *IEEE Trans. Magn.* Accepted.

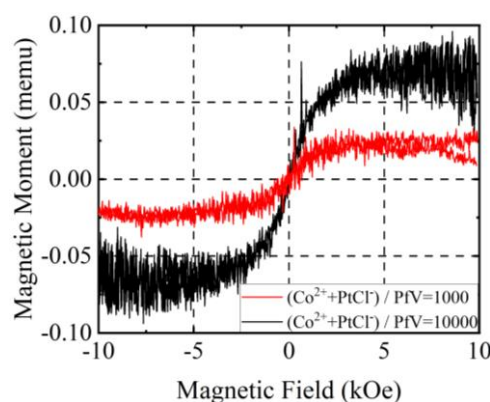


Fig.1 PfV にソーキングする磁性イオン量を変化させた試料の室温での磁化曲線.

LbL 法アシスト複合めっきによる (エポキシ被覆 Fe-B 微粒子) / Epoxy 複合膜の作製

増本千裕¹, 西井丈流², 東啓士郎², 武藤浩行³, 遠藤恭¹, 藤田直幸²
(¹東北大学, ²奈良工業高等専門学校, ³豊橋技術科学大学)

Preparation of epoxy-coated Fe-B /Epoxy composite film by LbL method assisted composite plating.
Chihiro Masumoto¹, Takeru Nishii², Seishirou Higashi², Hiroyuki Muto³, Yasushi Endo¹, Fujita Naoyuki²
(¹Tohoku University, ²NIT, Nara College, ³Toyohashi University of Technology)

1. 緒言

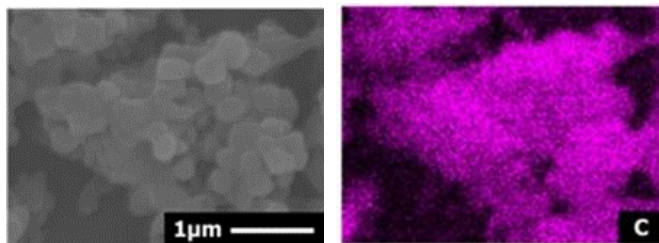
我々の研究グループでは、高周波帯域で電磁波吸収特性を示す金属-絶縁物複合膜を、樹脂の電析と同時に磁性微粒子を析出させる LbL 法アシスト複合めっきという手法で作製している。藤原¹⁾は Fe-B 微粒子に LbL 処理を施すことで、エタノール中では Fe-B の分散状態が向上することを示した。しかし、純水を用いた Fe-B/Epoxy 複合膜の反応液中では、Fe-B が酸化し、飽和磁化が減少すること、作製した複合膜は、Fe-B 微粒子とエポキシが不均一に析出しており、表面の凹凸が大きくなるという問題があった。そこで、本研究では、Fe-B 微粒子を無電解めっきによりエポキシで被覆した後に、成膜することで、Fe-B 微粒子の酸化を防ぎ、優れた磁気特性を示す Fe-B/Epoxy 複合膜の作製を目指した。

2. 実験方法

福井らの無電解エポキシ成膜の方法²⁾の方法を用いて、水溶性エポキシ(日本ペイント, N12)を含む反応液に Pd 核が吸着した Fe-B 微粒子を浸漬し、エポキシを被覆させた。Pd 核の吸着では、まず、正に帯電している Fe-B 微粒子を高分子電解質溶液(PAA=1wt.%)に浸漬し、負に帯電させた。その後、PdCl₂ 溶液(10mg/L)に浸漬させた。これらの工程はエタノールを溶媒とし、Fe-B の酸化を防いだ。エポキシ反応液に Fe-B 微粒子を 30 分間浸漬させエポキシを被覆した後、純水に浸漬させ、飽和磁化の変化を評価した。作製した (Fe-B)-Epoxy 微粒子 1.0g を用いて、藤原¹⁾の条件で複合膜を作製した。

3. 結果および考察

Fig. 1 の SEM-EDS 像より、無電解めっき後の Fe-B 微粒子全体からエポキシに対応する炭素が検出されており、エポキシが微粒子表面全体を被覆できていることがわかる。この微粒子を純水に 3 時間浸漬し続けた時の飽和磁化は、浸漬前の約 95% である 138emu/g を保った。Fe-B 微粒子にエポキシを被覆することで、水溶液中での酸化を抑制できたと考えられる。Fig. 2 に示す共焦点顕微鏡を用いて観察した複合膜の表面状態より、エポキシを被覆した Fe-B 微粒子を成膜すると表面の平滑性が大幅に向上したことがわかる。LbL 法アシスト複合めっきでは、アルミナ微粒子などの絶縁物をめっきする場合、金属微粒子に比べ平滑な膜が成膜できる。そのため、エポキシ被覆により Fe-B の表面に絶縁層ができ、均一性が向上したと考えられる。しかしながら、膜の比透磁率は、 $\mu_r=1.3$ と小さな値にとどまった。これは、複合膜中の微粒子含有量が約 30.6% と低いことが原因であると考えられる。今後、反応液中の微粒子添加量を増加させ、含有量を大幅に向上させる必要がある。



(a) SEM 像 (b) 炭素組成像

図 1 (Fe-B)-Epoxy の SEM-EDS 像

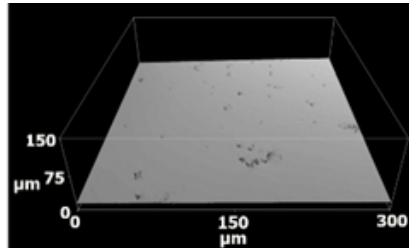


図 2 Fe-B/Epoxy 複合膜の表面状態

参考文献

- 1) 藤原康太 他：表面技術協会 第 22 回関西表面技術フォーラム要旨集, 2020-12-04
- 2) 福井斉 他：電気学会論文誌C, 131 巻 11 号, pp. 1843-1847 (2011)