

博士論文

金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた
金属/酸化物軟磁性複合材料の材料設計と合成に関する研究

末綱 倫浩

目次

| | |
|--|-----|
| 第1章 緒言 | 1 |
| 1. 1 本研究の背景 | 1 |
| 1. 2 従来の研究 | 4 |
| 1. 3 本研究の目的 | 16 |
| 1. 4 本論文の構成 | 17 |
| 第2章 金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた金属/酸化物軟磁性複合材料の 材料設計 | 19 |
| 2. 1 GHz帯、MHz帯、～kHz帯向け軟磁性複合材料の材料設計 | 19 |
| 2. 2 金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた金属/酸化物複合材料の既存の合成方法 と課題 | 32 |
| 2. 3 金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いたGHz帯、MHz帯、～kHz帯向け 金属/酸化物軟磁性複合材料の合成指針 | 44 |
| 第3章 GHz帯向け金属ナノ粒子を有するコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の 合成 | 47 |
| 3. 1 緒言 | 47 |
| 3. 2 実験方法 | 48 |
| 3. 3 コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成 | 50 |
| 3. 4 熱処理条件・組成が結晶粒径・粒子分散性に及ぼす影響 | 54 |
| 3. 5 コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の磁気特性 | 69 |
| 3. 6 まとめ | 81 |
| 第4章 MHz帯向け金属ナノ粒子を有するナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合 材料の合成 | 83 |
| 4. 1 緒言 | 83 |
| 4. 2 実験方法 | 84 |
| 4. 3 ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成 | 85 |
| 4. 4 熱処理条件が結晶粒径・結晶歪み・保磁力に及ぼす影響 | 92 |
| 4. 5 ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の磁気特性 | 98 |
| 4. 6 まとめ | 104 |
| 第5章 ～kHz帯向け非晶質金属粒子を用いて磁気異方性を付与した金属/酸化物軟磁性 複合材料の合成 | 106 |

| | | |
|----------------|--|-----|
| 5. 1 | 緒言 | 106 |
| 5. 2 | 実験方法 | 106 |
| 5. 3 | 磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料の合成 | 107 |
| 5. 4 | 組成・熱処理条件が磁気異方性に及ぼす影響 | 111 |
| 5. 5 | 磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料の～k H z 磁気特性 | 118 |
| 5. 6 | まとめ | 122 |
| 第6章 総括 | | 123 |
| 6. 1 | 本研究の総括 | 123 |
| 6. 2 | 今後の展望 | 127 |
| 関連する投稿論文 | | 128 |
| 参考文献 | | 129 |
| 謝辞 | | 151 |

第1章 緒言

1. 1 本研究の背景

近年、脱炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーとして太陽光・風力・水力・地熱・バイオマス発電等の重要性が高まっており、発電コスト低減のために発電効率を向上させる事が求められている。また、発電によって得られた電力を効率よく消費する事も重要であり、モータや電力変換器等の効率を向上させる事も求められている。発電機やモータには、磁束を効率よく導くために軟磁性材料が主要材料として用いられており(発電機・モータの固定子コア・回転子コアには主に電磁鋼板が用いられている)、発電機・モータの高効率化のために軟磁性材料が果たす役割は大きい(発電機・モータの主要な損失としては銅損、鉄損が挙げられ、鉄損が軟磁性材料の損失である。そのため発電機・モータの高効率化のためには軟磁性材料の損失低減が重要である)¹⁾⁻³⁾。例えば、Oda 等は、ハイブリッド自動車用モータ等の高効率化のために電磁鋼板の果たす役割やその重要性について説いており¹⁾、そのための電磁鋼板の低損失化の取り組みが Oda 等¹⁾、Kubota 等²⁾、Ouyang 等³⁾によって報告されている。また、電力変換器等では、半導体素子、インダクタ、トランス、コンデンサ、抵抗等で電気回路が構成されるが、電気回路の高効率化のためには、半導体素子の効率向上だけでなく、インダクタ、トランス等の磁性部品の効率向上も必須である。そのために、軟磁性材料(インダクタ、トランス等のコア材料やアンテナ用のハイインピーダンス材料としては、フェライトや軟磁性薄膜等が用いられている)の高特性化が求められている(低損失、高飽和磁化、高透磁率等の特性が求められている)⁴⁾⁻¹¹⁾。例えば、Saidani 等は、コイルの上に NiZn フェライトを配置する事によって ~ 0.2 GHz においてインダクタンスと品質係数(Q 値)の向上を確認している⁴⁾。Suzuki 等は、マイクロストリップ線路上に CoZrNb 軟磁性薄膜を配置する事によって高周波帯用伝送線路を小型化できる事を報告している⁵⁾。Yamaguchi 等は、Fe-Al-O グラニューラー薄膜、CoNbZr 薄膜を用いたインダクタをスパイラルコイル上に配置する事によって GHz 帯において高インダクタンスと高 Q 値を両立できる事を報告している⁶⁾。Kowase 等は、MnZn フェライト粒子/ポリイミド樹脂の複合材料を用いた DC-DC コンバータ用の平面インダクタの開発を報告している⁷⁾。Hankui 等は、携帯電話用アンテナ近傍にフェライト系材料を配置する事によってアンテナの放射効率が向上する事をシミュレーションで確認している⁸⁾。同様に、Tanaka 等は、携帯電話用アンテナ近傍に磁性材料を配置する事でアンテナを小型化できる事をシミュレーションで確認している⁹⁾。Araghchini 等¹⁰⁾、Gutfleisch 等¹¹⁾は、軟磁性材料を用いた小型・高効率の高周波デバイスの設計と軟磁性材料の重要性について報告している。図 1.1 は軟磁性材料がカバーする周波数ごとのパワーエレクトロニクス製品例を示したものである(筆者の見解をまとめたもの)。 \sim kHz 帯では発電機・モータ、EV/HEV、太陽光発電等、MHz 帯では RFID、GHz 帯では携帯電話等の様々な製品が挙げられ、軟磁性材料はこれら製品の主要材料として重要な役割を担っている。

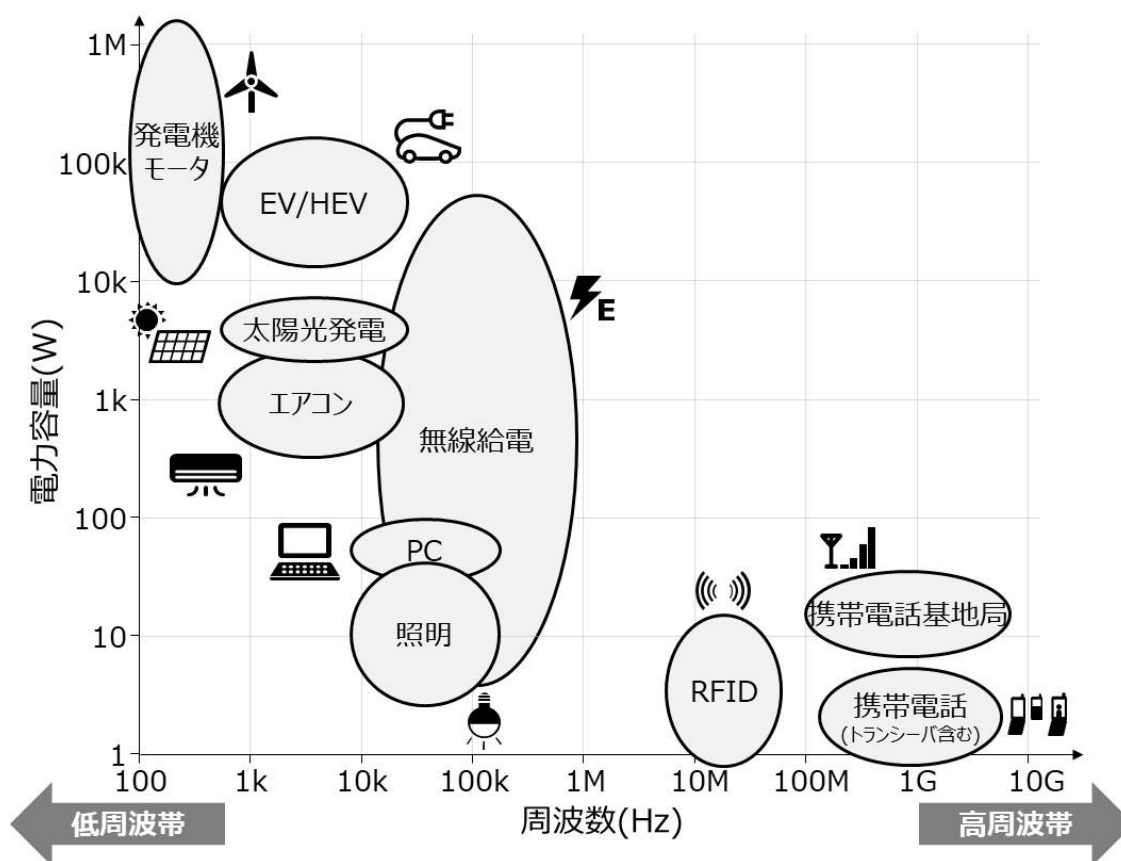
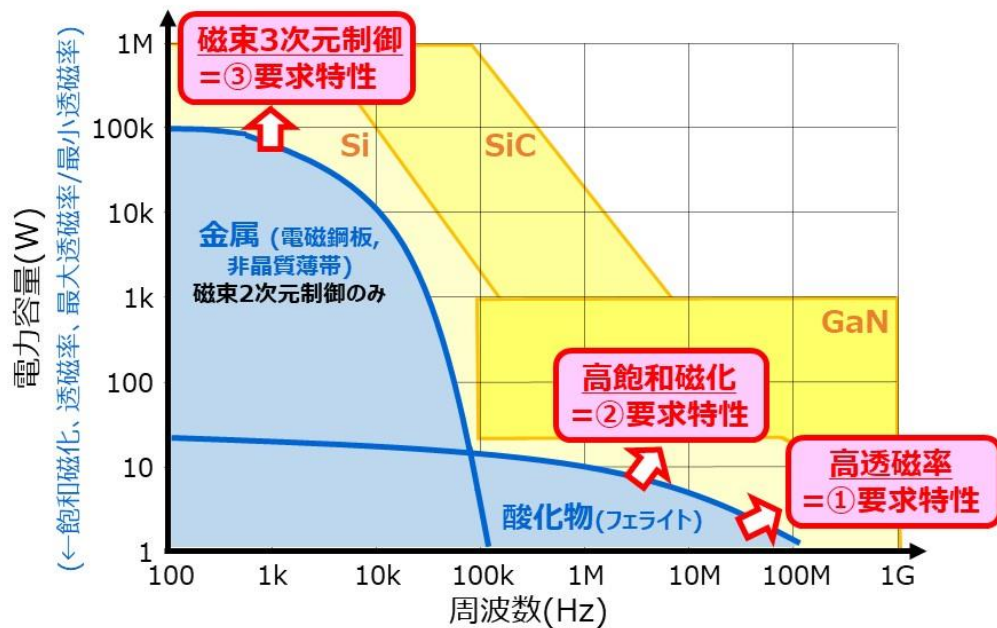


図 1.1 軟磁性材料がカバーする周波数ごとのパワエレスシステム製品例（筆者の見解をまとめたもの）

次に、高効率パワエレスシステムの実現のために、軟磁性材料に要求される特性について筆者の見解をまとめる。図 1.2 は、図 1.1 の周波数と電力容量のグラフに対して、既存の軟磁性材料がカバーする領域、および、①GHz 帯、②MHz 帯、③～kHz 帯において要求される特性を示した図である（低損失を維持したまま応答可能な周波数と電力容量を示す。なお、応答可能な電力容量に関しては、既存軟磁性材料の透磁率、飽和磁化、最大透磁率/最小透磁率の特性から判断した）。一般に、電磁鋼板や非晶質金属薄帯などの金属材料は飽和磁化が大きいため高出力用途には対応しやすいが、電気抵抗率が低いため周波数が高くなると渦電流損失が大きくなり使用する事ができない。そのため、金属材料は、主に～kHz 帯の高出力用途に適している¹²⁾。一方で、電気抵抗率が大きな酸化物材料（フェライト）は高周波帯でも使用する事ができるが、飽和磁化が小さいため高出力用途には対応できない。そのため、酸化物材料は、MHz 帯、GHz 帯の高周波用途に適している¹²⁾。しかしながら、近年、限られたスペースの中で大電力を扱いたいニーズが急増しており（つまり、高出力かつ高周波動作（高周波動作させると小型化が可能になるため）のニーズが急増している）、半導体は Si から SiC、GaN へと開発が進んでいるが（図 1.2 に Si、SiC、GaN がカバーする領域も示してある）、これに対応する軟磁性材料が存在せず、その開発がボト

ルネックとなっている。つまり、高周波・高出力用途の軟磁性材料の開発が強く求められている。また、特に高出力用途においては、少なくとも mm オーダーの厚さが必要であり、バルク材料で高特性（高透磁率、高飽和磁化、低損失等）の材料の開発が求められている。具体的に要求される特性としては、①GHz 帯用においては高透磁率 (>2) かつ低損失のバルクの軟磁性材料、②MHz 帯においては高飽和磁化 (>0.5 T) かつ低損失のバルクの軟磁性材料が求められている（MHz 帯の高出力向けインダクタ等の用途においては、磁気飽和しにくい特性が求められ、高飽和磁化が必要である）。一方で、③～kHz 帯用においては、ほとんどが高出力用途であるためバルク材料である事は必須であり、既存材料として電磁鋼板や非晶質金属薄帯が主に使用されている。しかしながら、これらの材料は板状、薄帯状の2次元構造を有しているため、磁束を2次元で制御する事は可能であるが、3次元で制御する事はできず、磁束の制御性が不十分である（面直方向に磁束を流すと渦電流損失が多く流れるため、面直方向には磁束を流す事ができない）。特に、モータや発電機等に用いる軟磁性材料においては、磁気回路を3次元的に構成して、磁束を最短経路で効率よく流す事ができれば、機器の小型化・高効率化を実現できる（この時、軟磁性材料は低損失の特性を有している事も必要である）。つまり、単位体積あたりで考えた場合、高効率を維持したまま、より大きな電力を扱う事が可能となる（図 1.2 において、既存の電磁鋼板や非晶質金属薄帯に比べて、より大きな電力容量をカバーする事が可能となる）。以上まとめると、①GHz 帯用においては高透磁率 (>2) かつ低損失のバルクの軟磁性材料、②MHz 帯においては高飽和磁化 (>0.5 T) かつ低損失のバルクの軟磁性材料、③～kHz 帯用においては磁束3次元制御・低損失のバルクの軟磁性材料が求められている。



| | 既存材料 | 要求特性(赤字特性が不足) |
|--------|--------------|--|
| ①GHz帯 | 六方晶フェライト | <ul style="list-style-type: none"> ・高透磁率(>2) ・低損失、バルク化 |
| ②MHz帯 | NiZnフェライト | <ul style="list-style-type: none"> ・高飽和磁化(>0.5 T) ・低損失、バルク化 |
| ③～kHz帯 | 電磁鋼板・非晶質金属薄帯 | <ul style="list-style-type: none"> ・磁束3次元制御 ・低損失、バルク化 |

図 1.2 既存の軟磁性材料がカバーする領域と、①GHz 帯、②MHz 帯、③～kHz 帯において要求される特性（筆者の見解をまとめたもの）

1. 2 従来の研究

1. 1を踏まえて、①GHz 帯、②MHz 帯、③～kHz 帯における従来の研究内容について、研究の歴史と併せて説明する。表 1.1 に、軟磁性材料の研究の歴史を示す。以下、①GHz 帯向け、②MHz 帯向け、③～kHz 帯向け、それぞれに関して詳細に説明する。

表 1.1 軟磁性材料の研究の歴史（赤色は①GHz 帯、青色は②MHz 帯、黒字は③～kHz 帯に関する内容である）

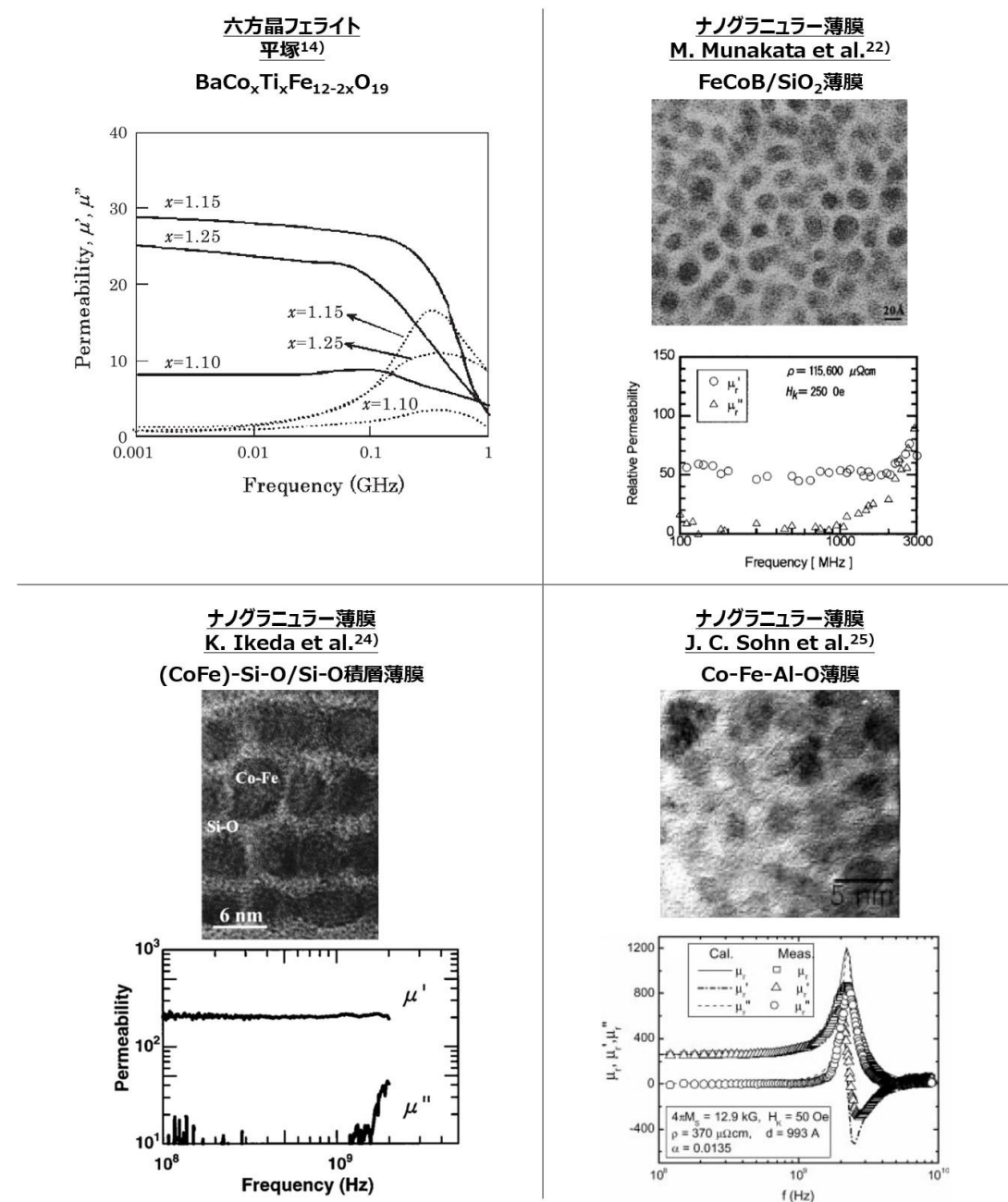
| 年 | 出来事 |
|-----------------|--|
| 1900 年頃 | 英 Hadfield が珪素鋼を発見 |
| 1914 ～1923 年 | 米 AT&T-ウェスタン・エレクトリック社研究所(後のベル研)Elmen がパーマロイを発見、Elmen・Arnold 等によって高透磁率化 |

| | |
|---------|--|
| 1921 年 | 米 AT&T-ウェスタン・エレクトリック社研究所(後のベル研)Speed・Elmen が圧粉材料を開発 |
| 1930 年 | 東工大加藤・武井がフェライトを発見 |
| 1930 年代 | 東京電気化学工業(株)(後の TDK)が CuZn フェライトを開発 |
| 1937 年 | 東北大増本(量)・山本がセンダストを発見 |
| 1940 年代 | 蘭 Philips 社 Snoek 等が MnZn フェライト、NiZn フェライトを開発 |
| 1950 年代 | 蘭 Philips 社によって六方晶フェライトによる高周波化を実現 |
| 1953 年 | 米 GE が Fe,Co,Ni 金属ナノ粒子で高保磁力を確認(水銀電極上で電解メッ キシ 77 K 凍結測定) |
| 1960 年 | カリフォルニア工科大 Pol Duwez が非晶質金属(Au-Si)を発見 |
| 1967 年 | カリフォルニア工科大 Pol Duwez 等が強磁性 FePC 非晶質金属を発見 |
| 1970 年代 | 東北大増本(健)等が非晶質軟磁性金属薄帯の製造方法として単ロール急冷 法を開発 |
| 1975 年 | 米 GE, IBM 等が非晶質金属(FePC, NiFePB 他)での誘導磁気異方性を確認 |
| 1980 年代 | 東北大増本(健)等が非晶質軟磁性金属の粉末製造法を開発 |
| 1981 年 | ソビエト Yermakov 等が Y-Co 金属間化合物を MG で非晶質化 |
| 1983 年 | オークリッジ国立研 Koch 等が Ni-Nb を混合粉からの MA で非晶質化 |
| 1985 年 | 東北大増本(健)等が薄膜でナノグラニューラー材料(Fe/BN)を発見 |
| 1988 年 | 日立金属(株)吉沢等が薄帯でナノ結晶材料 FeSiBNbCu(FINEMET®)を開発 |
| 1990 年 | 独 Vacuumschmelze 社 Herzer が磁性ナノ結晶子間の磁気相互作用を理論的 に説明 |
| 1990 年 | 東北大増本(健)等がナノ結晶粒子分散非晶質合金(Al 基非晶質相/Al ナノ粒 子)を発見 |
| 1990 年頃 | 東北大増本(健)・井上等が金属ガラス(ZrAlNi 他)を発見 |
| 1995 年 | 東北大・電磁研が CoAlO ナノグラニューラー薄膜で大きな TMR 効果を確認 |
| 1995 年 | 東北大牧野等が薄帯ナノ結晶材料 Fe-M-B(M=Zr, Nb)(NANOPERM®)を開発 |
| 1998 年 | カーネギーメロン大が薄帯ナノ結晶材料 FeCoZrBCu(HITPERM)を開発 |
| 2008 年 | カーネギーメロン大が薄帯ナノ結晶材料 FeCoNbBSiCu(HTX002)を開発 |
| 2008 年 | アルプス電気(株)が軟磁性金属ガラス材料 FeCrPCBSi(リカロイ™)を開発 |
| 2009 年 | 東北大牧野等が薄帯ナノ結晶材料 FeSiBPCu(NANOMET®)を開発 |
| 2010 年 | 東北大井上・NEC トーキン(株)が軟磁性金属ガラス材料 FePBNbCr(SENNTIX)を開発 |

①GHz 帯向け:

1950 年代に蘭 Philips 社によって六方晶フェライトによる高周波化の研究が行われた¹³⁾¹⁴⁾。これは、それまでの立方晶フェライトと比べて結晶磁気異方性を向上させる事によって（立方晶を六方晶に変える事によって結晶磁気異方性が向上）、高周波化を実現したものである（ただし、1 GHz 帯においては依然として損失が大きい）。1953 年には、米 GE が Fe、Co、Ni 金属粒子をナノサイズ化していくと高保磁力化（異方性磁界増加、高周波化に相当）する事を報告した。なお、本報告は、水銀電極上で電解メッキし液体窒素温度で凍結した上で磁気測定を実施したものであった¹⁵⁾。1985 年には、東北大増本(健)等が薄膜で Fe/BN のナノグラニューラー材料を発見した¹⁶⁾。本材料は高電気抵抗率の BN マトリックス中に Fe 金属ナノ粒子が分散した構造を有する材料であった。なお、ナノグラニューラー材料に関しては、CoAlO ナノグラニューラー薄膜において、1995 年に東北大・電磁研が大きな TMR 効果を実現できる事を報告している（電磁研からは、その後、ナノグラニューラー薄膜で磁気-誘電効果が発現する事も報告されている）¹⁷⁾⁻²¹⁾。

図 1.3 に、GHz 帯向けにおける本論文の研究期間、要求特性、従来研究材料、従来研究材料の課題をまとめたものを示す（従来研究には代表的なデータのみを載せてある）。本論文の研究期間は 2004 年～2011 年であったが、従来研究としては、六方晶フェライトとナノグラニューラー薄膜の研究が行われていた。六方晶フェライトの研究はほとんどがバルクで行われ、バルクという点では好ましいが、特性は不十分であった。例えば、平塚によって $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ による高周波化が報告されたが¹⁴⁾、1 GHz 帯においては損失が非常に大きく、低損失化が求められていた。一方で、ナノグラニューラー薄膜においては、六方晶フェライトを超える特性が報告された²²⁾⁻²⁷⁾。Munakata 等からは、スパッタ法で成膜した FeCoB/SiO₂ 系ナノグラニューラー薄膜（絶縁性 SiO₂ マトリックス中に FeCoB 磁性金属ナノ粒子が分散）において、フェライトを超える特性（1 GHz において透磁率約 50、低損失）が報告された²²⁾⁻²³⁾。Ikeda 等からは、スパッタ法で成膜した (CoFe)-Si-O/Si-O 系ナノグラニューラー積層薄膜（絶縁性 Si-O マトリックス中に CoFe 磁性金属ナノ粒子が分散した層と、Si-O 絶縁層が交互に積層した薄膜）において、フェライトを超える特性（1 GHz において透磁率最大約 200、低損失）が報告された²⁴⁾。Sohn 等からは、スパッタ法で成膜した Co-Fe-Al-O ナノグラニューラー薄膜において、フェライトを超える特性（1 GHz において透磁率約 260、低損失）が報告された²⁵⁾。Ohnuma 等からは、1 GHz の損失はやや大きい、スパッタ法で成膜した CoAl-O ナノグラニューラー薄膜や Co-Pd-Si-O ナノグラニューラー薄膜の報告がされた²⁶⁾⁻²⁷⁾。しかしながら、いずれの材料も薄膜であるため、バルク化が大きな課題であった。以上の事から、バルク材料でありながら、GHz 帯で高透磁率かつ低損失を有する材料の開発が求められていた。



| | 本論文の研究期間 | 要求特性 | 従来研究材料 | 従来研究材料の課題 |
|--------|------------|-------------------|-------------|--|
| GHz帯向け | 2004～2011年 | ・高透磁率(>2) ・低損失 | 六方晶フェライト | バルク(○)だが、1 GHzでの損失大(×) ⇒低損失化が課題 |
| | | | ナノグラニューラー薄膜 | 薄膜(×)で透磁率50～260(○)・損失小(○) ⇒バルクでの高特性化が課題 |

図 1.3 ①GHz 帯向けにおける本論文の研究期間、要求特性、従来研究材料、従来研究材料の課題をまとめたもの（従来研究には代表的なデータのみを載せてある）

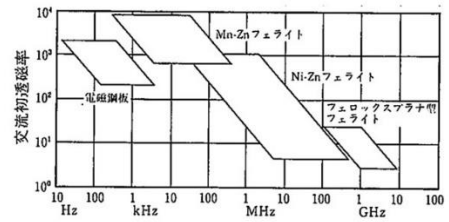
②MHz 帯向け:

1930 年に東工大加藤・武井がフェライトを発見し、1930 年代に東京電気化学工業（株）（後の TDK）が CuZn フェライトを開発した²⁸⁾⁻²⁹⁾。1940 年代には蘭 Philips 社 Snoek 等が MnZn フェライト、NiZn フェライトを開発した²⁹⁾。MnZn フェライトは kHz~MHz 帯において、NiZn フェライトは MHz 帯において、それぞれ、高透磁率、低損失の特性を有している材料である。

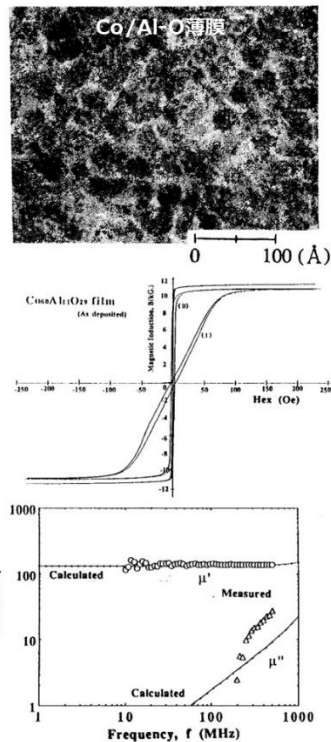
図 1.4 に、MHz 帯向けにおける本論文の研究期間、要求特性、従来研究材料、従来研究材料の課題をまとめたものを示す（従来研究には代表的なデータのみを載せてある）。本論文の研究期間は 2011 年~2014 年であったが、従来研究としては、MnZn フェライト、NiZn フェライト、ナノグラニューラー薄膜の研究が行われていた。しかしながら、MnZn フェライト、NiZn フェライトはいずれも、バルク化が容易な点では好ましいが、飽和磁化が 0.5 T 以下であり、酸化物であるが故に本質的に飽和磁化を大きくできないという欠点がある³⁰⁾。一方で、MnZn フェライト、NiZn フェライトを超える飽和磁化を実現するために、ナノグラニューラー薄膜の研究が複数行われていた。大沼等からは、Co/Al-O ナノグラニューラー薄膜³¹⁾や、FeCo/Zr-O ナノグラニューラー薄膜³²⁾において、フェライトを超える特性（飽和磁化 1.15~2.3 T・低損失@MHz 帯）が報告された。Fujimori 等からは、CoFePd/(Si-O)ナノグラニューラー薄膜において、フェライトを超える特性（飽和磁化 0.94 T・低損失@MHz 帯）が報告された³³⁾。Ge 等からは、FeCo/SiO₂ ナノグラニューラー薄膜において、フェライトを超える特性（飽和磁化 1.24 T・低損失@MHz 帯）が報告された³⁴⁾。同様に、Yao 等からも FeCo/SiO₂ ナノグラニューラー薄膜において、飽和磁化 1 T 以上の特性が報告された³⁵⁾。しかしながら、いずれも薄膜であるため、バルク化が大きな課題であった。以上のことから、バルク材料でありながら、高飽和磁化を有し、MHz 帯で低損失の材料の開発が求められていた。

MnZnフェライト、NiZnフェライト
大橋等³⁰⁾

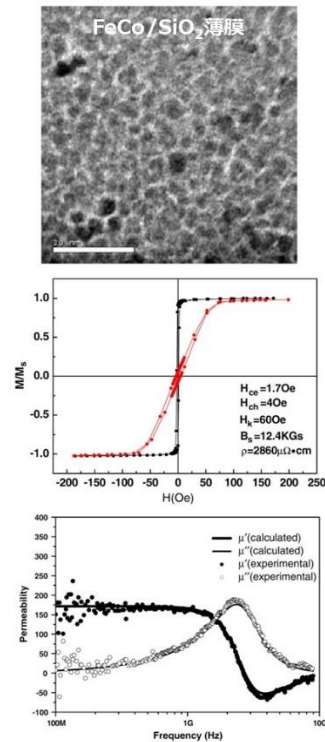
| 材料 | 化学式 | 構造 | 飽和磁束密度 B_s (mT) | 抵抗率 ρ (Ωm) |
|-------------|---|-------------|----------------------|------------------------------------|
| 鉄 | Fe | bcc | 2150 | 10×10^{-8} |
| 珪素鋼 | Fe-Si | bcc | 2000 | 50×10^{-8} |
| Mn-Zn フェライト | $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ | スピネル (fcc) | 400-500 | 1-10 |
| Ni-Zn フェライト | $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ | スピネル (fcc) | 300-400 | 10^4 |
| Y-Fe ガーネット | $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | ガーネット (fcc) | 175 | $10^6 \sim 10^{10}$ |



ナノグラニュー薄膜
大沼等³¹⁾



ナノグラニュー薄膜
S. Ge et al. ³⁴⁾



| | 本論文の研究期間 | 要求特性 | 従来研究材料 | 従来研究材料の課題 |
|--------|------------|------------------------|-----------------|--|
| MHz帯向け | 2011～2014年 | ・高飽和磁化(>0.5 T) ・低損失 | NiZn(MnZn)フェライト | バルク(O)だが、飽和磁化 ≤ 0.5 T(×) ⇒高飽和磁化が課題 |
| | | | ナノグラニュー薄膜 | 薄膜(×)で飽和磁化>1 T(O)・損失小(O) ⇒バルクでの高特性化が課題 |

図 1.4 ②MHz 帯向けにおける本論文の研究期間、要求特性、従来研究材料、従来研究材料の課題をまとめたもの（従来研究には代表的なデータのみを載せてある）

③～kHz 帯向け:

1900 年頃、英 Hadfield が珪素鋼を発見した（Fe に Si を添加する事によって軟磁気特性が向上する事を見出した）³⁶⁾。1914～1923 年には、米 AT&T-ウェスタン・エレクトリック社研究所（後のベル研）の Elmen がパーマロイ（NiFe）を発見し、Elmen、Arnold 等によ

って高透磁率化の開発が行われた³⁷⁾。1937年には、東北大増本（量）・山本がセンダスト（FeSiAl）を発見した³⁸⁾。

珪素鋼、パーマロイ、センダストは、結晶化した材料であるが、非晶質化（アモルファス化）すると様々な特異な性質が発現し³⁹⁾、軟磁気特性は更に向上する。非晶質金属は、結晶の様な長距離規則性がなく非平衡・準安定状態の金属の事を指すが、非晶質金属の中でも、ガラス転移が明確に観察されるものは金属ガラスと呼ばれる。一般に、非晶質金属は、結晶のすべり面が存在しないため高強度・高硬度が得られやすく、腐食起点となる結晶粒界も存在しないため高耐食性が得られやすい。また、原子配列がランダムであるため電子の平均自由行程が短く、高電気抵抗率が得られやすい。更には、磁気的には結晶磁気異方性がなく、磁壁移動を妨げる転位・結晶粒界がないため、高透磁率、低保磁力の優れた磁気特性が得られやすい。この様に優れた特徴を有する非晶質金属であるが、開発の歴史を紐解くと、1960年にカリフォルニア工科大 Pol Duwez が Au-Si 非晶質金属を発見した事に端を発する⁴⁰⁾。その後、1967年には、Pol Duwez 等が強磁性 FePC においても非晶質化する事を見出した⁴¹⁾。なお、強磁性金属を非晶質化させるためには、強磁性を有する Fe、Co、Ni 元素に、B、C、P、Si 等の半金属元素や、Zr、Hf、Nb 等の 4~6 族元素、Nd、Gd、Tb、Sm、Y 等の希土類元素を混ぜる事が好ましい。また、「3 種類以上の元素からなる多元系である事」、「各元素の原子寸法の比が互いに 12%以上異なる事」、「各元素が互いに負の混合熱をもち化合物が安定である事」の 3 つを同時に満たすと、周囲に多くの金属間化合物を有する深い多元共晶系になりやすく、このような材料の低融点の共晶点近傍の組成を選べば、非晶質化し易い（金属ガラスにもなり易い）。このような観点からこれまで様々な組成の磁性材料で非晶質化の検討が行われてきた⁴²⁾⁻⁴⁶⁾。1975年には、米 GE、IBM 等が非晶質磁性金属（FePC、NiFePB 他）において誘導磁気異方性が付与される事を確認した⁴⁷⁻⁴⁸⁾。1970年代には、東北大増本(健)等が非晶質金属の合成方法として単ロール急冷法を開発した⁴⁹⁾。本方法は薄帯状の非晶質金属を合成する方法であり、量産技術として適していたため普及し、現在においても広く利用されている。また、1980年代には、粉末状の非晶質金属を合成する方法として、双ロール型キャビテーション法、高圧アトマイズ法、扁平粉末法等が開発された⁵⁰⁾⁻⁵³⁾。これら薄帯・粉末の合成方法は、液体状態からの急速冷却による合成であるが、固体状態から出発して非晶質金属を得る方法も開発された⁵⁴⁾⁻⁵⁵⁾。例えば、1981年にはソビエト Yermakov 等が Y-Co 金属間化合物をメカニカルグライディング（MG）で非晶質化できる事を見出し⁵⁶⁾、1983年にはオーストリア国立研 Koch 等が Ni-Nb を混合粉からのメカニカルアロイング（MA）で非晶質化できる事を見出した⁵⁷⁾。その後、非晶質金属の発展形として、1988年には日立金属吉沢等がナノ結晶材料として FeSiBNbCu（FINEMET®）を発見、非晶質状態からナノ結晶化する事によって更に優れた磁気特性を実現した⁵⁸⁾。これは、ナノ結晶子間の磁気相互作用が強く働き低保磁力化する現象であり、1990年に独 Vacuumschmelze 社 Herzer が理論的な説明を加えている⁵⁹⁾。1990年には、増本(健)等がナノ結晶粒子分散非晶質合金を発見した⁶⁰⁾。本材料は Al 基非晶質相中に Al ナノ

結晶粒子が均一に分散した構造を有しておりこれによって極めて高い強度を実現している。ナノ結晶材料に関しては、1995 年に東北大牧野等が Fe-M-B (M=Zr, Nb) ナノ結晶材料 (NANOPERM[®]) を開発した⁶¹⁾⁻⁶²⁾。また、カーネギーメロン大が、1998 年に FeCoZrBCu ナノ結晶材料 (HITPERM) を開発⁶³⁾⁻⁶⁴⁾、2008 年に FeCoNbBSiCu ナノ結晶材料 (HTX002) を開発した⁶⁵⁾。2009 年には、東北大牧野等が FeSiBPCu ナノ結晶材料 (NANOMET[®]) を開発した⁶⁶⁾。なお、1990 年頃には、増本(健)・井上等が ZrAlNi 他の金属ガラスを発見した⁶⁷⁾⁻⁷⁰⁾。その後、金属ガラスは井上等によって精力的に研究され、組成によってはバルクにおいてもガラス相を保持することが可能となった (バルク金属ガラス)。また、軟磁性金属ガラスに関しても多数報告された⁷¹⁾⁻⁷⁶⁾。代表的な軟磁性金属ガラスとしては、2008 年に、アルプス電気 (株) が FeCrPCBSi 軟磁性金属ガラス材料 (リカロイTM) を開発し⁷⁴⁾、2010 年に東北大井上・NEC トーキン (株) が FePBNbCr 軟磁性金属ガラス材料 (SENNTIX) を開発した⁷⁵⁾⁻⁷⁶⁾。

図 1.5 に代表的な軟磁性材料 (酸化物 (フェライト)、結晶性材料、非晶質金属材料、金属ガラス、ナノ結晶材料) の飽和磁化と保磁力特性をまとめたものを示す。また、表 1.2 に、各種非晶質系磁性金属薄帯 (非晶質、ガラス、ナノ結晶) の代表的な組成を示す。～kHz 帯の軟磁性材料としては、飽和磁化は大きい方が好ましく、また保磁力は小さい方が好ましい。つまり、図 1.5 では右下に行くほど好ましく、最も汎用的な電磁鋼板 (珪素鋼) に対して、NANOMET[®]、NANOPERM[®] のナノ結晶材料では、飽和磁化は電磁鋼板に及ばないものの非常に小さい保磁力を有し、好ましい事が分かる。また、非晶質合金としては、Fe 基、Co 基、FeCo 系の材料があり、図 1.5 から、NANOMET[®]、NANOPERM[®] ほどではないが、優れた特性を有する事が分かる (一般に、非晶質合金は、磁壁移動を妨げる転位・結晶粒界がなく、結晶磁気異方性を有していないため、損失が低い)。

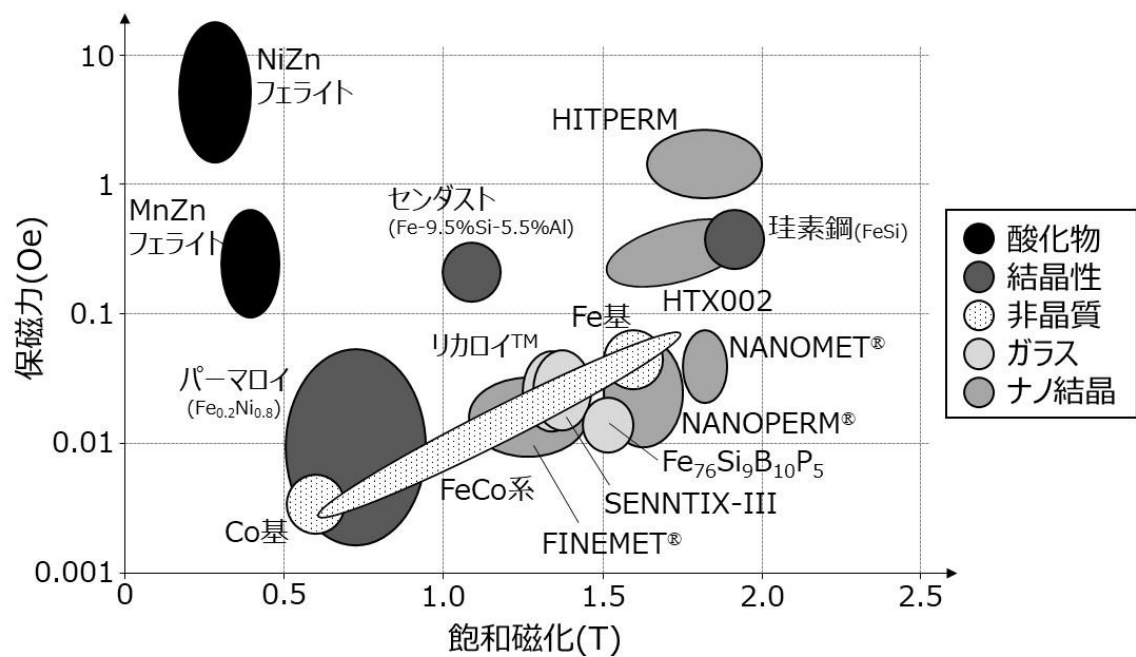


図 1.5 代表的な軟磁性材料（フェライト酸化物、結晶性材料、非晶質金属材料、金属ガラス、ナノ結晶材料）の飽和磁化と保磁力特性

表 1.2 各種非晶質系磁性金属薄帯（非晶質、ガラス、ナノ結晶）の代表的な組成

| | 種類 | 組成 |
|------|-------------------------------|---|
| 非晶質 | Fe 基 | FeBSi(C), FeSiCrB |
| | Co 基 | CoFe(Mo)NiSiB |
| | FeCo 系 | FeCoBSi, FeCoZr |
| ガラス | SENNTIX ⁷⁵⁾⁻⁷⁶⁾ | Fe ₇₇ P ₇ B ₁₃ Nb ₂ Cr ₁ |
| | リカロイ ^{TM 74)} | FeCrPCBSi |
| | その他 | Fe ₇₆ Si ₉ B ₁₀ P ₅ |
| ナノ結晶 | HITPERM ⁶³⁾⁻⁶⁴⁾ | Fe ₄₄ Co ₄₄ Zr ₇ B ₄ Cu ₁ |
| | HTX002 ⁶⁵⁾ | Fe ₅₆ Co ₂₄ Nb ₄ B ₁₃ Si ₂ Cu ₁ |
| | NANOPERM ^{® 61)-62)} | Fe ₈₈ Zr ₇ (Nb)B ₄ Cu ₁ |
| | FINEMET ^{® 58)} | Fe ₇₄ Si ₁₄ B ₉ Nb ₃ Cu ₁ |
| | NANOMET ^{® 66)} | Fe ₈₅ Si ₂ B ₈ P ₄ Cu ₁ |

ところで、～kHz 帯の軟磁性材料においては、軟磁性金属材料の渦電流損失を低減するために、軟磁性金属材料を粉状にして一体化（圧粉化）した複合材料（圧粉材料）の研究も行われた。この様な検討は古くから行われ、例えば、1921 年に、米 AT&T-ウェスタン・

エレクトリック社研究所（後のベル研）の Speed、Elmen から圧粉材料の開発が報告された⁷⁷⁾。その後、電気抵抗率が大きい（渦電流損失が小さい）フェライト材料の発見に伴い、圧粉材料の研究はやや停滞した時期もあったが、近年、高周波・高出力用途の軟磁性材料の開発が強く求められる様になり、研究が再び活発化した⁷⁸⁾⁻⁸¹⁾。図 1.6 に電磁鋼板（珪素鋼板）と圧粉材料の違いについてまとめたものを示す。圧粉材料では、軟磁性粉末に十分な絶縁処理を施す事ができれば渦電流損失を低減しやすい利点があるが、粉末化する事によって、欠陥等が増え、保磁力が大きくなりやすい（→ヒステリシス損失が大きくなりやすい）欠点がある。そのため、一般に、ヒステリシス損失が支配的な低周波帯においては電磁鋼板の方が、損失が低く、渦電流損失が支配的な高周波帯においては圧粉材料の方が、損失が低い。以上の事から、圧粉材料を低周波帯においても使用するためには、保磁力を低減し、ヒステリシス損失を低減する事が必要である（十分な絶縁処理を施し、渦電流損失を抑制する事も必要）。また、圧粉材料は一般に、球状の粒子を粉化したものであるため、球状の形状に起因する反磁界の影響を受け、透磁率が低くなる事も欠点である。一方で、粒子絶縁処理を施す事によって、3 次元的に等方の材料となり、磁束を 3 次元的に流す事ができる事は長所である（これに対して電磁鋼板や非晶質金属薄帯等の板状、薄帯状の材料においては、磁束は 2 次元でしか流す事ができず、磁束の制御性が悪い（板もしくは薄帯の面直方向に磁束を流そうとすると大きな渦電流損失が発生するため流す事ができない））。なお、圧粉材料の損失を低減するためには、これまで様々な取り組みが行われてきた。保磁力を低減するための取り組みとしては、Maeda 等から、Fe 粉末の不純物を低減し純度を高める事によって、保磁力を約 1.6 Oe まで低減出来る事が報告された。また、本 Fe 粉末にリン酸塩ガラス絶縁被膜を形成させた後、バインダ樹脂被膜を形成させる事によって、電気的な絶縁性を向上させ、損失を低減できる事が示された⁸²⁾。Hojo 等からは、Fe 粉末の保磁力を低減するための歪み除去熱処理によって、保磁力を約 1.7 Oe まで低減し、損失を低減できる事が示された⁸³⁾。武本等からは、FeSi アトマイズ粉末を用いて、損失を低減するために粉末粒径、組成等の最適化について報告があった⁸⁴⁾⁻⁸⁵⁾。なお、粒子組成に関しては、Liu 等が FeCrSiB アモルファス組成、FeCuNbSi1B ナノ結晶組成を検討しているが、圧粉材料の保磁力は最小でも約 3 Oe に留まっている⁸⁶⁾。Wu 等においても FeCuNbSiB ナノ結晶組成を検討しているが、圧粉材料の保磁力は最小 4.5 Oe であった⁸⁷⁾。Otsuka 等は FeSiBC 非晶質組成で、粉末の保磁力は最小約 0.4 Oe を報告している⁸⁸⁾。Taghvaei 等は、FeCoBYNb 金属ガラス組成で、金属ガラス（粉末に相当）としての最小保磁力は約 0.4 Oe、圧粉材料としての保磁力は最小約 1 Oe を報告している⁸⁹⁾。一般に、非晶質、ナノ結晶、金属ガラス組成での保磁力は、前述の結晶組成（Fe、FeSi）での保磁力と比べて小さいが、圧粉化する際に歪みが多く印加され、これによって保磁力が増加してしまう。このため、歪み発生を抑制しながら圧粉化する事が重要である。これを踏まて、Zhou 等は、FeSiBNbCu ナノ結晶組成で、且つ、圧粉化の際に放電プラズマ焼結（Spark Plasma Sintering: SPS）による液相焼結を行う事によって、焼結時の歪み発生を抑制し、圧

粉材料において最小保磁力約 0.1 Oe が得られる事を報告している⁹⁰⁾。この最小保磁力値は汎用的な電磁鋼板の保磁力（約 0.7 Oe）と比べても小さい値である。一方で、渦電流損失を抑制するための絶縁処理に関しても、様々な取り組みが報告されている。特に、粒子への被覆に関して多くの報告があり、Yang 等⁹¹⁾や Zhao 等⁹²⁾による Fe 粒子への SiO₂ 被覆、Wang 等による FeSiB 非晶質金属粒子への SiO₂ 被覆⁹³⁾、Zhou 等による FeSiBCCr 非晶質金属粒子への TiO₂ 被覆⁹⁴⁾、Luo 等による FeSi 粒子への Al₂O₃ 被覆⁹⁵⁾、Li 等⁹⁶⁾、Zhao 等⁹⁷⁾、Qian 等⁹⁸⁾による Fe 粒子への Fe₃O₄（もしくは Fe₂O₃）被覆、Wu 等による Fe 粒子への MnZn フェライト被覆⁹⁹⁾、Peng 等による Fe 粒子への NiZn フェライト被覆¹⁰⁰⁾、Jang 等による FeCuNbSi₁₃B ナノ結晶粒子へのリン酸塩被覆¹⁰¹⁾、Evangelista 等による Fe 粒子への ZnO-B₂O₃ 被覆¹⁰²⁾⁻¹⁰³⁾等の報告があり、いずれも有効性が報告されている。

| | | size distribution (sieve size) (μm) | density (Mg/m^3) | heat treatment temperature (K) | flux density (@8,000A/m) (T) | maximum permeability | coersivity (A/m) |
|------|------------------|--|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------|
| 圧粉材料 | dust core | developed | 150~250 | 7.69 | 873 | 1.66 | 669 |
| | | conventional | 0~250 | 7.61 | 823 | 1.58 | 446 |
| 電磁鋼板 | electrical sheet | JIS 50A400 | — | — | as cutted | 1.8 | 6,213 |
| | | JIS 35A360 | — | — | as cutted | 1.79 | 6,532 |

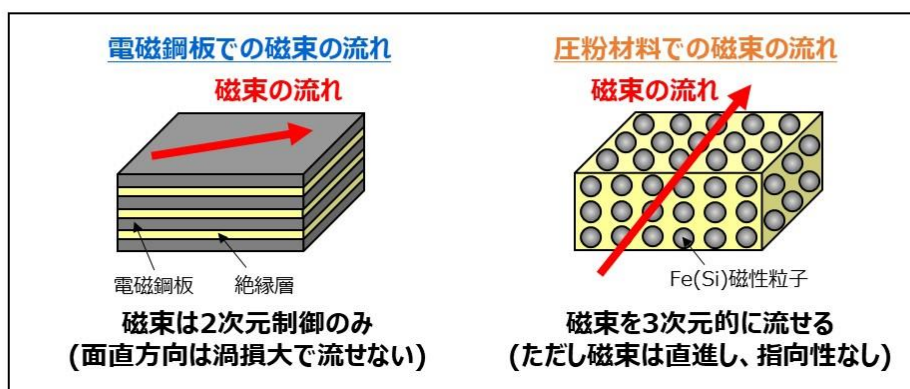
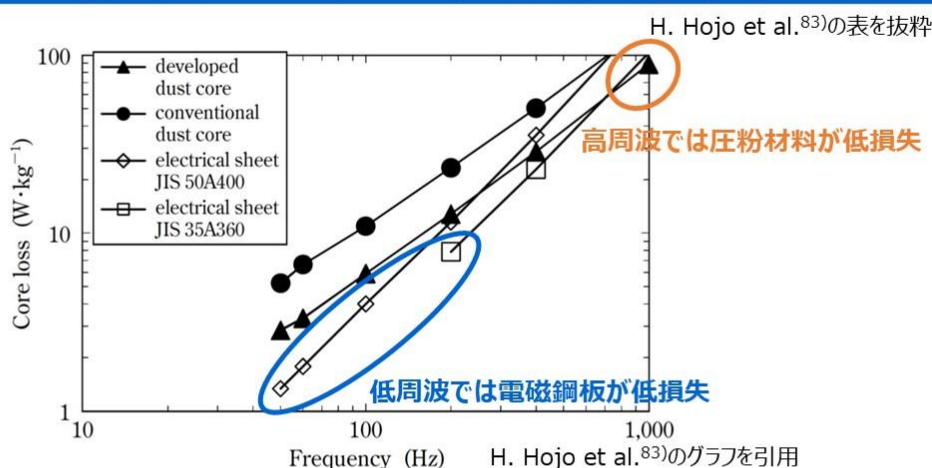
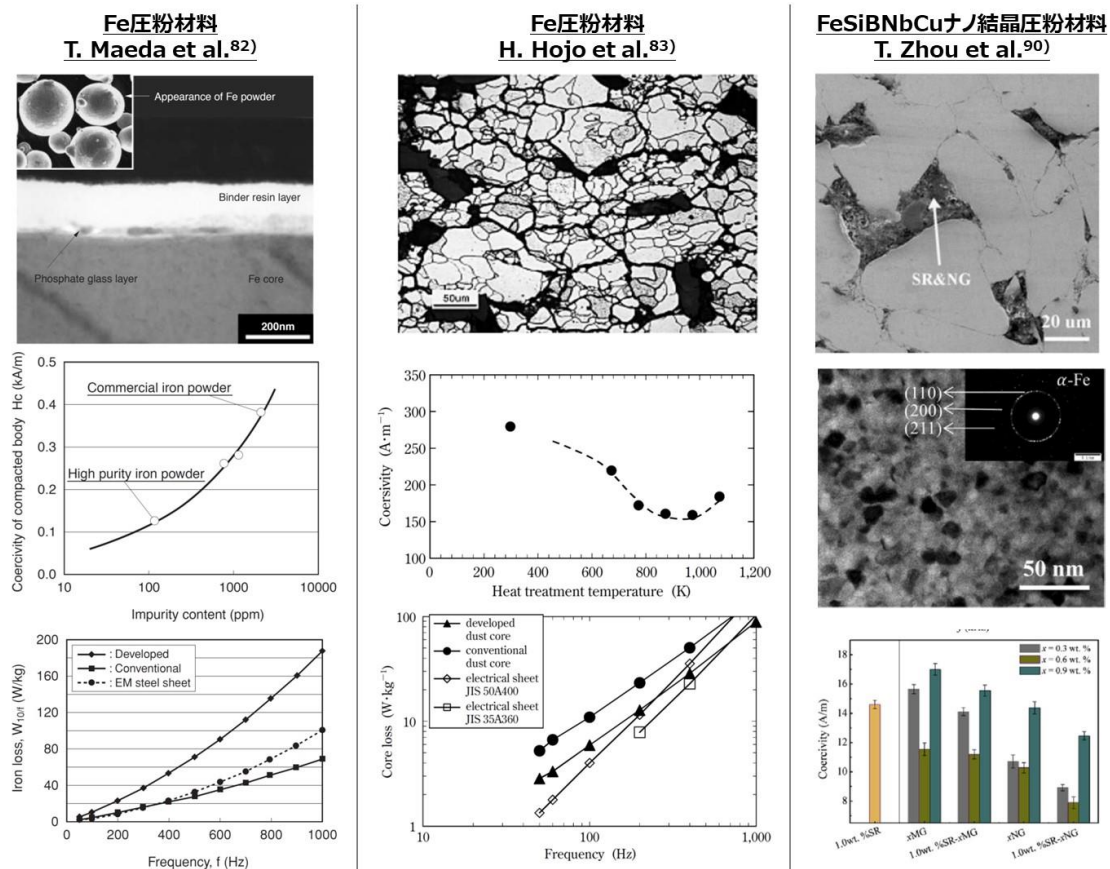


図 1.6 電磁鋼板（珪素鋼板）と圧粉材料の違いについてまとめたもの

図 1.7 に、 $\sim\text{kHz}$ 帯向けにおける本論文の研究期間、要求特性、従来研究材料、従来研究材料の課題をまとめたものを示す（従来研究には代表的なデータのみを載せてある）。本論文の研究期間は 2014 年～2021 年であったが、従来研究としては、電磁鋼板、非晶質金属薄帯、複合材料（圧粉材料）の研究が行われていた。このうち、電磁鋼板、非晶質金属薄帯は、板状、薄帯状の形状を有するため、磁束は 2 次元でしか流す事ができず、磁束の制御性が悪いという欠点を有していた。これに対して、圧粉材料は、球状の磁性金属粒子を分散させた材料であるため、磁束を 3 次元的に流す事（磁束の 3 次元制御）は可能であるが、粒子が球状で 3 次元的に等方であるため、磁束の指向性はない（磁束は直進するだけである）。このため、磁束を 3 次元的に任意の方向に制御する事ができず、磁束の制御性が不十分である、という欠点があった。また、損失に関しては一部の材料において比較的低い損失が報告されていたが、多くの場合、損失が大きく、低損失化も課題の一つであった。以上の事から、 $\sim\text{kHz}$ 帯においては、磁束の制御性を高め、低損失の特性を実現する事が求められていた。

以上まとめると、①GHz 帯向け、②MHz 帯向けにおいては、ナノ粒子からなるナノグラニューラ薄膜において高特性を実現できていたが、バルク材料では報告の例がなく、その実現が求められていた。また、③ $\sim\text{kHz}$ 帯用においては、磁束 3 次元制御を可能にする複合材料が報告されていたが、磁束の制御性が不十分で、且つ、一般的に損失が大きい、という欠点を有していた。そのため、3 次元で磁束の制御性を更に高め、且つ、損失の低い複合材料の実現が求められていた。



| | 本論文の研究期間 | 要求特性 | 従来研究材料 | 従来研究材料の課題 |
|---------|------------|------------------|----------------|---|
| ～kHz帯向け | 2014～2021年 | ・磁束3次元制御 ・低損失 | 電磁鋼板 | 磁束2次元制御のみ(×) |
| | | | 非晶質金属薄帯 | ⇒磁束制御性向上が課題 |
| | | | 複合材料 (圧粉材料) | 磁束3次元制御不十分(△)・損失大(×○) ⇒磁束制御性向上・低損失化が課題 |

図 1.7 ③～kHz 帯向けにおける本論文の研究期間、要求特性、従来研究材料、従来研究材料の課題をまとめたもの（従来研究には代表的なデータのみを載せてある）

1. 3 本研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究では、各周波数帯で優れた軟磁気特性を実現するために、金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた金属/酸化物軟磁性複合材料の設計・合成を行った。

①GHz 帯向け、②MHz 帯向けにおいては、これまで、金属ナノ粒子からなる薄膜において高特性を実現できていたため、本研究ではバルク材料で同様の構造の実現を目指した。具体的には、「①GHz 帯向け：コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料」では、GHz 帯で高透磁率・低損失をバルク材料で実現するために、金属ナノ粒子を高分散化させた材料を設計し合成した。「②MHz 帯向け：ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料」では、高飽和磁化・低損失（MHz 帯において）をバルク材料で実現するために、高分散化を維持

したまま金属ナノ粒子の粒子間距離を短くした材料を設計し合成した。一方で、「③～kHz 帯向け: 磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料」では、磁束の 3 次元制御・低損失 (～kHz 帯において) を実現するために、非晶質金属粒子からなる複合材料に磁気異方性を付与させた材料を設計し合成した。なお、①、②、③、いずれの材料も、これまで報告の例のない材料であり、実現のためのプロセス技術を新たに構築する必要があった。本研究では、①、②の材料を合成するために「バルク材料でのナノ組織制御技術の構築」を目指し、③の材料を合成するために「磁気異方性を付与するための複合化技術の構築」を目指した。

1. 4 本論文の構成

本論文は、6 章から構成されている。図 1.8 に本論文の構成を示す。

第 1 章「緒言」では、本研究の背景、従来の研究、本研究の目的、本論文の構成について説明した。

第 2 章「金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた金属/酸化物軟磁性複合材料の材料設計」では、まず、各周波数帯において優れた磁気特性を実現するために、どのような材料構造が有効であるかを考察した。次に、各材料構造を実現するための既存の合成方法と課題について説明し、課題を解決するための合成指針を示した。

第 3 章「GHz 帯向け金属ナノ粒子を有するコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成」では、ナノレベルで均質で、且つ、金属コア/酸化物シェル界面の密着性が高いコアシェル型金属ナノ粒子を実現するための合成方法として、「プラズマスプレー法」をベースに、「C 被覆下での部分酸化法」を組み合わせた方法を提案した。また、組成および熱処理条件を制御し、合成した金属ナノ粒子とそれを用いた複合材料の磁気特性を調査する事によって、GHz 帯小型磁気デバイス・システム用軟磁性材料としてのポテンシャルを確認した。

第 4 章「MHz 帯向け金属ナノ粒子を有するナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成」では、ナノレベルで均質、且つ、低歪みなナノグラニューラー型金属/酸化物複合組織を実現するための合成方法として、ナノサイズのコアシェル型金属ナノ粒子を出発原料に用いたミル法を提案した。また、合成条件を最適化し、得られたナノグラニューラー型金属ナノ粒子とそれを用いた複合材料の磁気特性を調査する事によって、MHz 帯ハイパワー小型磁気デバイス・システム用軟磁性材料としてのポテンシャルを確認した。

第 5 章「～kHz 帯向け非晶質金属粒子を用いて磁気異方性を付与した金属/酸化物軟磁性複合材料の合成」では、磁気異方性を付与した複合材料を実現するために、扁平状の非晶質金属粒子からなる複合材料への磁場中熱処理を検討した。この時、複合材料で磁気異方性を付与させるために効果的な組成と磁場中熱処理条件を調査した。また、合成した複

合材料の磁気特性を調査する事によって、～kHz 帯の 3 次元磁気デバイス・システム用軟磁性材料としてのポテンシャルを確認した。

第 6 章「総括」では、本研究の総括および今後の展望について述べた。

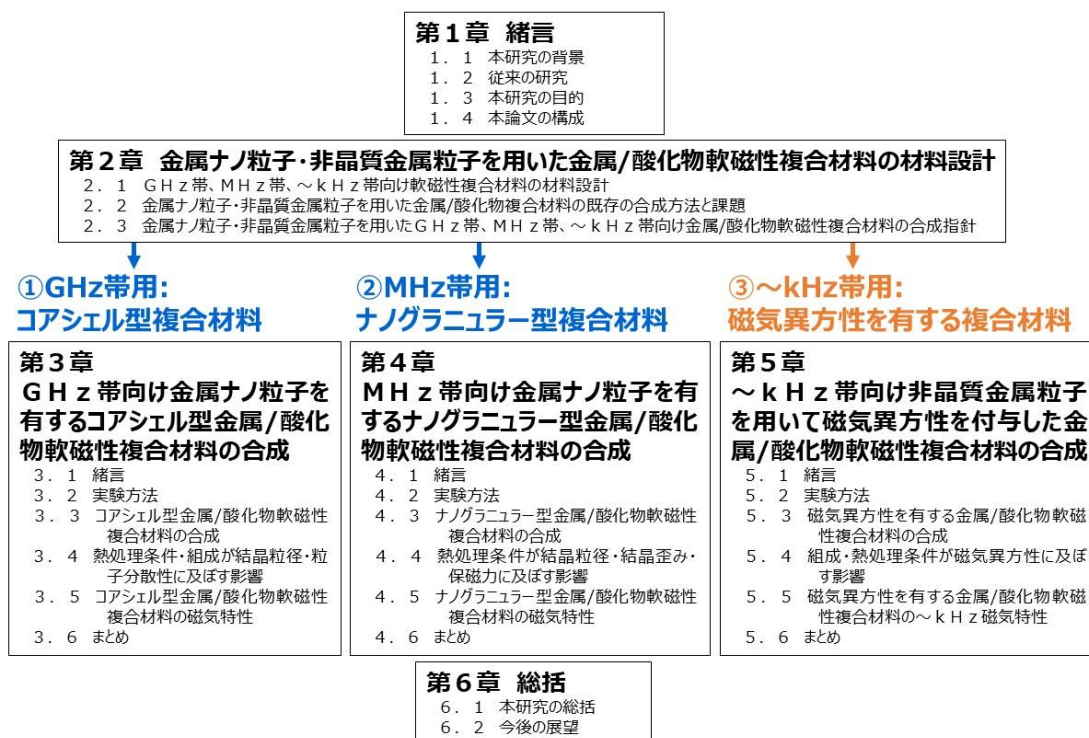


図 1.8 本論文の構成

第2章 金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた金属/酸化物軟磁性複合材料の材料設計

2. 1 GHz 帯、MHz 帯、～kHz 帯向け軟磁性複合材料の材料設計

本研究では、GHz 帯向けの高透磁率・低損失の軟磁性材料として第3章の「①コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料」、MHz 帯向けの高飽和磁化・低損失の軟磁性材料として第4章の「②ナノグラニューラ型金属/酸化物軟磁性複合材料」、～kHz 帯向けの磁束3次元制御・低損失の軟磁性材料として第5章の「③磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料」を合成した。第2章では、これらの材料を合成するために、材料設計を行った。以下、各周波数帯において目的の磁気特性を実現するための材料設計に関して、詳細に説明する。

①GHz 帯向け：コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料

一般に、高周波透磁率は、磁化挙動が回転磁化に従う場合、下記(2.1)式で表される¹⁰⁴⁾。

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{I_s}{\mu_0 H_k} + 1 \quad (2.1)$$

なお、 μ : 透磁率、 μ_0 : 真空の透磁率、 I_s : 飽和磁化、 H_k : 異方性磁界である。また、強磁性材料は、高周波になると強磁性共鳴を起こし、大きな損失を発生する。そのため、低損失化のためには強磁性共鳴周波数以下の周波数で使用する必要があり、強磁性共鳴周波数以上の周波数帯では使用できない。強磁性共鳴周波数は、球状の形状を想定した場合、下記(2.2)式で表される¹⁰⁴⁾。

$$f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_k \quad (\omega_0 = \gamma H_k) \quad (2.2)$$

なお、 f_0 : 強磁性共鳴周波数、 ω_0 : 強磁性共鳴角周波数、 γ : 磁気回転比である。(2.1)式と(2.2)式から、下記(2.3)式からなる Snoek の限界線が導かれる。

$$(\mu - 1) \times f_0 = \frac{\gamma}{3\pi\mu_0} I_s \quad (2.3)$$

Snoek の限界線から、飽和磁化が一定の時は透磁率と強磁性周波数の積は一定となり、高透磁率・高強磁性共鳴周波数を実現するためには飽和磁化を大きくする必要がある事が分かる。例として、図 2.1 に、飽和磁化 0.5 T、2 T の時の Snoek の限界線を示す。なお、飽和磁化 0.5 T は酸化物系材料（フェライト）の最大飽和磁化 0.5T を想定して設定した。飽和磁化 2 T は、合金での最大飽和磁化が 2.46 T であり、複合材料を考えた場合に想定される最大飽和磁化として 2 T を設定した。図 2.1 から、飽和磁化を 0.5 T から 2 T に増加する事によって、高透磁率・高強磁性共鳴周波数を実現できる事が分かる（酸化物系材料（フェライト）の最大飽和磁化は 0.5 T であるため、飽和磁化を 0.5 T より大きくするためには金属系の材料を選定する必要がある）。なお、各 Snoek 限界線においてどの周波数で動作するのは、上記(2.1)式、もしくは、(2.2)式から分かる様に、異方性磁界 H_k によって決

定される。すなわち、異方性磁界が大きいほど高周波応答する事になる。以上まとめると、高周波で高透磁率を実現するためには、飽和磁化を出来るだけ高く、且つ、異方性磁界を適度に大きくする事が必要となる（異方性磁界は大きくすればするほど高周波化できるが、それに伴い透磁率は下がるため、目的の使用周波数帯に応じて異方性磁界を制御する事が必要である）。

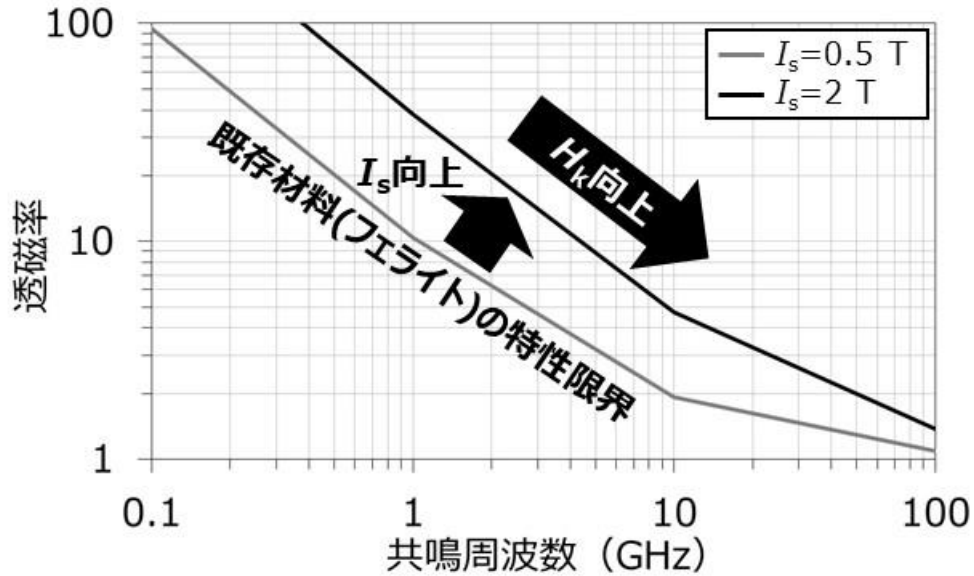


図 2.1 Snoek の限界線（飽和磁化 0.5 T、2 T の時の特性限界線）。(2.3)式を用いて計算したグラフ

ちなみに、上記は 3 次的に等方性の形状を有する材料における挙動であったが、薄膜の様に、材料の形状が異方的になると、更なる高周波化が可能となる。薄膜形状の強磁性共鳴周波数は、下記(2.4)式で表される¹⁰⁵⁾。

$$f_0 \approx \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{\frac{H_k I_s}{\mu_0}} \quad (\omega_0 \approx \gamma \sqrt{\frac{H_k I_s}{\mu_0}}) \quad (2.4)$$

そのため、(2.1)式と(2.4)式から、Snoek の限界線は下記(2.5)式の様になる。

$$(\mu - 1) \times f_0^2 \approx \frac{\gamma^2}{6\pi^2 \mu_0^2} I_s^2 \quad (2.5)$$

これをグラフで表すと図 2.2 のようになり、飽和磁化が 2 T で同じであっても、形状を球状から薄膜形状に変える事によって、高周波で更なる高透磁率化が可能となる。つまり、高周波で高透磁率を実現するためには、薄膜形状の方が本質的に有利である事が分かる。これをバルク材料に応用するためには、複合材料に含まれる磁性粒子を球状から扁平状（疑似薄膜形状）にすれば良いが、本論文では球状粒子を用いた高特性化を研究の対象とした（球状粒子においても図 2.1 に示す様に、高周波で高透磁率を十分実現できる）。

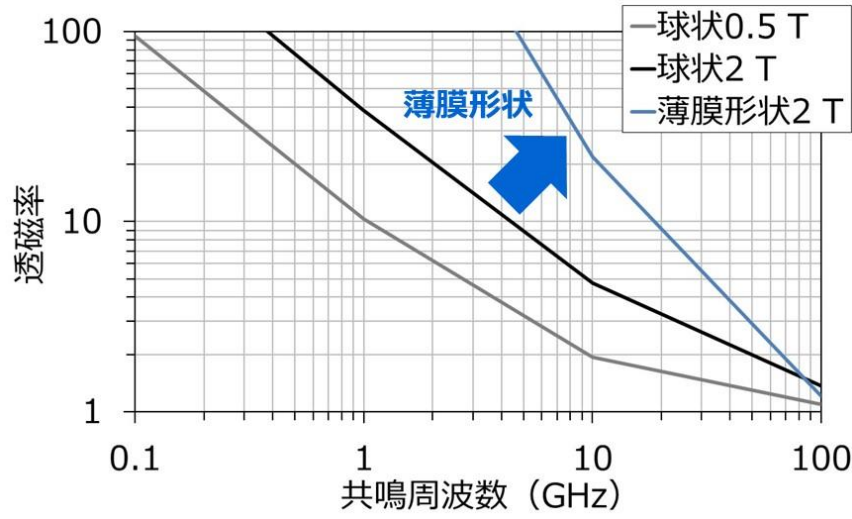


図 2.2 薄膜形状における飽和磁化 2 T の時の Snoek の限界線 (図 2.1 の球状形状で飽和磁化 0.5 T、2 T の時の Snoek 限界線も併せて示してある)。(2.5)式を用いて計算したグラフ

なお、強磁性材料には、強磁性共鳴による損失の他にも、渦電流による損失（渦電流損失）が発生するため、渦電流損失を低減するために、電気抵抗率を高くする事や、金属相のサイズを低減する事等も求められる。特に、金属系の材料においては、酸化物系の材料に比べて、電気抵抗率が低く、渦電流損失が大きくなりやすいため、注意が必要である。

強磁性共鳴損失や渦電流損失の影響を考慮した高周波磁気特性は、(2.6)式の LLG 方程式に、(2.7)式、(2.8)式の Maxwell 方程式を組み合わせる事によって導かれる¹⁰⁶⁾⁻¹⁰⁹⁾。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} + \frac{\alpha}{I_s} \left(\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right) \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \mu_r \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{\rho} \mathbf{E} \quad (2.8)$$

(2.2)式、(2.6)式、(2.7)式、(2.8)式を用いると、複素透磁率として下記(2.9)式が得られる。

$$\begin{aligned} \mu_r &= \mu'_r - i\mu''_r \\ &\approx \left[\frac{2I_s}{3\mu_0 H_k} \cdot \frac{\omega_0^2 \cdot \left\{ (\omega_0^2 - \omega^2) - i\alpha\gamma I_s \frac{\omega}{\mu_0} \right\}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\alpha\gamma I_s \frac{\omega}{\mu_0} \right)^2} + 1 \right] \\ &\quad \cdot \left[\frac{\sinh\beta + \sin\beta - i(\sinh\beta - \sin\beta)}{\beta(\cosh\beta + \cos\beta)} \right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

ここで、 β は下記(2.10)式で表される。

$$\beta = d \sqrt{\frac{\omega I_s}{2\rho H_k} \cdot \left[\frac{\omega_0^2 \cdot \left\{ (\omega_0^2 - \omega^2) - i\alpha\gamma I_s \frac{\omega}{\mu_0} \right\}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\alpha\gamma I_s \frac{\omega}{\mu_0} \right)^2} + 1 \right]} \quad (2.10)$$

なお、 I_s : 飽和磁化、 H_k : 異方性磁界、 d : 膜厚、 ρ : 電気抵抗率、 ω : 角周波数、 ω_0 : 強磁性共鳴角周波数、 γ : 磁気回転比、 α : ダンピング定数、である。(2.9)式を用いて、一例として、 $I_s=1$ T、 $H_k=3.5$ kOe、 $d=1$ mm、 $\rho=100$ $\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $\alpha=0.05$ として高周波透磁率を計算すると、図 2.3 となる。 $I_s=1$ T は、合金の中で最大の飽和磁化を有する $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 相（飽和磁化 2.46 T）を約 41 vol% 充填した場合の複合材料の飽和磁化である。 H_k は磁性金属相のサイズによって制御でき（後述）、ここでは $H_k=3.5$ kOe とした。 $\rho=100$ $\Omega\cdot\text{cm}$ は、金属の ρ が約 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ とすると 10^7 倍の大きさの値であり、金属に絶縁処理を施し 10^7 倍に高抵抗化した事に相当する。 d は複合材料としての厚さで、厚さ 1 mm 程度バルク材料を想定した。図 2.3 では 1 GHz で、透磁率約 3、損失係数($\tan\delta=\mu''/\mu'\times 100$) $\approx 0\%$ となり、高周波で高透磁率と低損失を実現できる事が分かった。

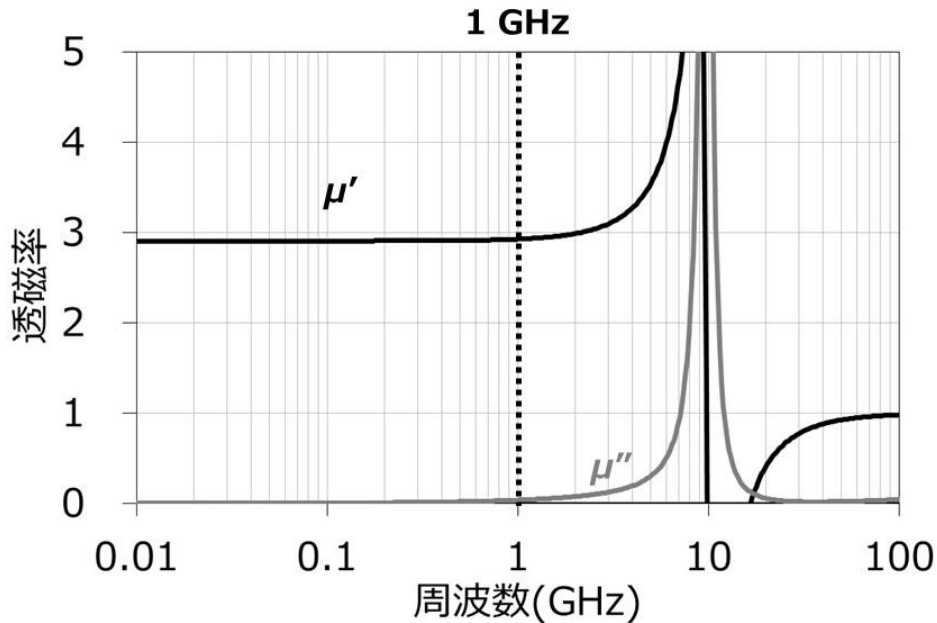


図 2.3 (2.9)式を用いて、 $I_s=1$ T、 $H_k=3.5$ kOe、 $d=1$ mm、 $\rho=100$ $\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $\alpha=0.05$ で計算した高周波透磁率のグラフ

磁性金属の異方性磁界 H_k は、結晶構造や電子状態によって変わるが（結晶磁気異方性）、サイズによっても変える事ができる。特に、磁性金属粒子の粒径を低減しナノサイズ化していくと、高保磁力化するという特異な挙動（異方性磁界増加に相当）を、1953 年に GE

が報告している（水銀電極上で電解メッキし液体窒素温度で凍結した上で磁気測定を実施したものであり、液体窒素温度において Fe, Co 金属ナノ粒子で高保磁力を確認。図 2.4 参照^{15),110)-111)}。なお、保磁力は、下記(2.11)式の Kronmüller の式で、異方性磁界と相関があると考えられている。

$$H_c = \alpha H_k - N \frac{I_s}{\mu_0} \quad (2.11)$$

ここで、 α は定数、 H_c : 保磁力、 N : 反磁界係数である。(2.11)式から、一般的には、異方性磁界が大きいほど保磁力は大きくなり、逆に、異方性磁界が小さいほど保磁力は小さくなる。例として、図 2.3 の $H_k=3.5$ kOe を実現しようとする、 $N=0$ (反磁界の影響なし)、 $\alpha=0.26$ の時 $H_c=910$ Oe となり、保磁力としては 900 Oe 程度の値が必要となる（実際には、材料によって α は変わり、それに応じて必要な保磁力も変わってくるため、あくまで目安である）。このため、目標保磁力としては 900 Oe 以上に設定した。また、図 2.4 から、保磁力 900 Oe を実現するためには、Fe もしくは Co の金属粒子の粒径を数十 nm に低減する必要がある事が分かる。つまり、図 2.3 の $H_k=3.5$ kOe を実現するためには、保磁力としては 900 Oe 程度が必要で、そのためには磁性金属粒子の粒径を数十 nm に低減する必要がある、という事になる。

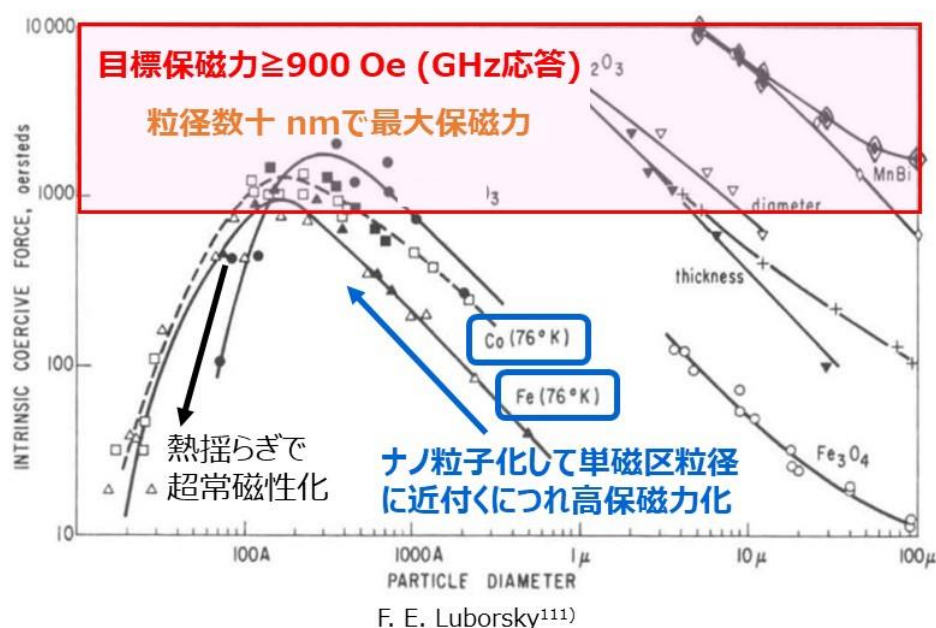


図 2.4 孤立磁性粒子の粒径と保磁力の測定結果報告例（文献グラフ¹¹¹⁾に説明を追記した図）

なお、1953 年に GE が報告した現象に関しては¹⁵⁾、1949 年に Kittel が強磁性体の単磁区理論を構築しており¹¹²⁾、次の様に理解されている（図 2.5 参照¹¹⁰⁾⁻¹¹³⁾。孤立した磁性粒

子は、粒径が大きい時は多磁区構造（磁区と磁区の上に磁壁を有する）を取るが、粒径が小さくなると、粒子内の単位面積あたりの「磁壁のピンングサイトの割合」が増えるため、保磁力は増加する。粒径が単磁区粒径以下になると、粒子は多磁区構造から単磁区構造（磁壁のない単一の磁区構造）に変わり、保磁力は単磁区粒径において最大値を取る。なお、単磁区粒径よりも粒径が更に小さくなると熱揺らぎの影響を強く受け、強磁性が失われ超常磁性化し、保磁力は低下する。以上まとめると、多磁区構造から単磁区構造に変わる境界の粒径（単磁区粒径）において、保磁力は最大値を取る。この様な観点から、これまで、磁性粒子の粒径低減による高保磁力化が検討されてきたが、金属の場合は、粒径をナノサイズ化すると著しく酸化しやすくなるため、酸化させずに安定な金属ナノ粒子を得る事はこれまで困難であった（これまでに報告されている図 2.4 のグラフには、Fe, Co 金属ナノ粒子の測定結果が示されているが、水銀電極上で電解メッキし液体窒素温度で凍結測定した結果である）。また、金属ナノ粒子をバルク化する際には、大量の金属ナノ粒子を扱う事になり、熱暴走しやすくなるため、バルク化は極めて困難であった。そこで、本研究では、大量合成が可能な手法で、安定な酸化物層で被覆したコアシェル型金属/酸化物ナノ粒子の合成を検討した（第 3 章）。この時、均質かつコア/シェル界面の密着性が高く、室温で安定なコアシェル型金属/酸化物ナノ粒子を合成する事によって、バルク化を目指した。

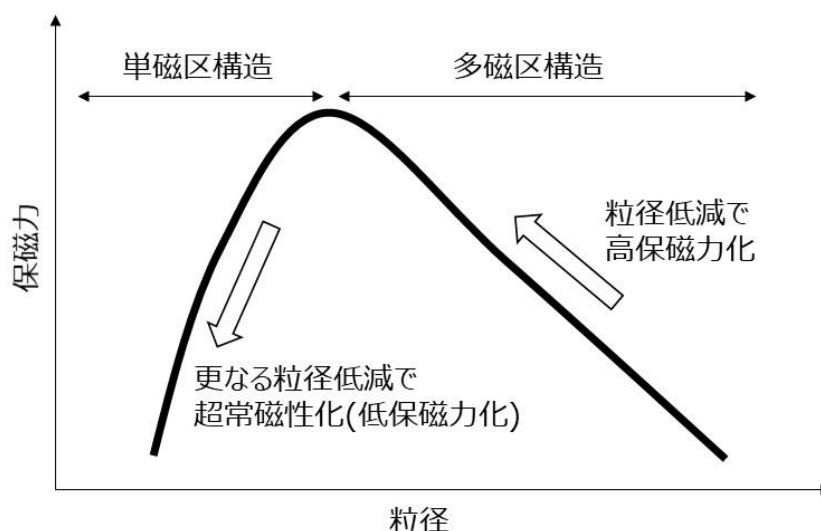


図 2.5 孤立磁性粒子の粒径と保磁力の関係

以上まとめると、GHz 帯で高透磁率・低損失を実現するための材料としては、「高飽和磁化の $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 組成（合金の中で最大飽和磁化 2.46 T を有する）で、耐酸化性に優れたコアシェル型磁性金属ナノ粒子を絶縁性マトリックス中に高密度に分散させた複合材料」が

好ましい。高飽和磁化組成の磁性金属ナノ粒子を高密度充填する事によって複合材料としての飽和磁化を高くでき、これによって高透磁率・高強磁性共鳴周波数を実現できる。また、磁性金属ナノ粒子を絶縁性マトリックス中に分散させる事によって渦電流損失を低減でき、磁性金属ナノ粒子の粒径を数十 nm にする事によって異方性磁界を大きくし GHz 応答を実現できる（粒径数十 nm、保磁力 900 Oe 以上を目標値として設定）。そのためにも、均質かつコア/シェル界面の密着性が高く、室温で安定なコアシェル型金属/酸化物ナノ粒子（「①コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料」）を合成する事が必要となる。

なお、上記は磁性金属粒子のサイズをナノサイズ化する事によって、高保磁力化（異方性磁界向上）を発現させたものであるが、本現象に限らず、金属粒子はナノサイズ化する事によって様々な特異な性質を発現する¹¹⁴⁾⁻¹²⁰⁾。参考までに、表 2.1 に、金属ナノ粒子（金属ナノ粒子は、粒径数十 nm 以下の金属粒子の事を指す）の特異な性質の発見に関する研究の歴史をまとめる（磁性関係に関するものは太字で示す）。1857 年に英 Faraday が Au ナノ粒子を合成し、光との関係や色に関して調査を行った¹²¹⁾。これは、局在表面プラズモン共鳴に起因する現象を扱ったものであるが、金属ナノ粒子のサイズや形状等を変える事によって光の吸収波長を制御する事が可能となる。また、Gibbs-Thomson 効果によって低融点化が可能となるが¹²²⁾、1976 年にスイス連邦工科大で Au ナノ粒子での融点降下が確認されている（バルクの融点に対して、ナノサイズ化する事によって融点は低下）¹²³⁾。本効果は、低温焼結が可能となる事を意味しており、実用上有用である。また、ナノサイズ化する事によって優れた触媒活性も実現できる。例として、これまで触媒として活性に乏しいと考えられていた Au に関して、1987 年に大阪工業技術試験所春田等が室温以下での高い触媒活性を確認している¹²⁴⁾⁻¹²⁶⁾。これは、Au をナノサイズ化した上で一定の条件を満たす事によって（酸化鉄などの 3d 遷移金属酸化物粒子上に分散・固定化される等）、一酸化炭素の酸化反応を室温以下の極めて低い温度で進行させた報告であり、優れた触媒活性を示した典型的な例である。また、磁気的な性質に関しても、1953 年に GE で Fe、Co、Ni 磁性金属粒子のサイズをナノサイズ化する事によって高保磁力を実現できる事が確認されている（前述）¹⁵⁾。一方で、磁性金属ナノ粒子は、粒子間距離を短くすると粒子間で磁気相互作用が強く働き低保磁力化する。本現象に関しては、1990 年に独 Vacuumschmelze 社 Herzer が理論的な説明を加えている⁵⁹⁾。この他、金属ではないが半導体関係では、1980 年代にソビエト等で CuCl, CdSe 等の量子ドットの研究が行われ、東大荒川等が量子ドットレーザーへの応用について報告している¹²⁷⁾⁻¹³⁰⁾。

表 2.1 金属ナノ粒子関連の研究の歴史（太字は磁性関係）

| 年 | 出来事 |
|---------|---|
| 1857 年 | 英 Faraday が Au ナノ粒子を合成し光との関係・色に関して調査 |
| 1953 年 | 米 GE が Fe,Co,Ni 金属ナノ粒子で高保磁力を確認(水銀電極上で電解メッキし 77 K 凍結測定) |
| 1976 年 | スイス連邦工科大が Au ナノ粒子の融点降下を確認 |
| 1980 年代 | ソビエト等で CuCl,CdSe 等の量子ドットの研究(半導体ナノ結晶の光吸収スペクトルを調査) |
| | 東大荒川等が量子ドットレーザーへの応用を検討 |
| 1987 年 | 大阪工業技術試験所春田等が Au ナノ粒子で室温以下での高い触媒活性を確認 |
| 1990 年 | 独 Vacuumschmelze 社 Herzer が 磁性ナノ結晶子間の磁気相互作用を理論的に説明 |

②MHz 帯向け: ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料

MHz 帯においては、高飽和磁化かつ低損失の軟磁性材料が求められている（MHz 帯において高出力を印加するインダクタ等の用途においては、磁気飽和しにくい特性が求められ、高飽和磁化が必要）。まず、高飽和磁化を実現するためには、①GHz 帯向けの場合と同様に、金属系の材料が好ましく、中でも、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 組成が、合金の中で最大飽和磁化 2.46 T を有するため、特に好ましい。次に、MHz 応答を実現するためには、(2.2)式から、異方性磁界 H_k を低減する必要がある。図 2.6 に、(2.9)式を用いて、 $I_s=1\text{ T}$ 、 $d=1\text{ mm}$ 、 $\rho=100\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、 $\alpha=0.05$ において、 H_k を 3.5 kOe（図 2.3 の GHz 応答時の H_k ）から 140 Oe に変えて計算した高周波透磁率のグラフを示す。図 2.6 から、 H_k を 3.5 kOe から 140 Oe に低減する事によって、強磁性共鳴周波数が低減し、MHz 応答に適した挙動（MHz 帯で高透磁率）を示す事が分かる。また、(2.11)式から、 $H_k=140\text{ Oe}$ を実現しようとする、 $N=0$ （反磁界の影響なし）、 $\alpha=0.26$ の時 $H_c=36\text{ Oe}$ となり、保磁力としては 36 Oe 程度の値が必要となる（実際には、材料によって α は変わり、それに応じて必要な保磁力も変わってくるため、あくまで目安である）。いずれにせよ、GHz 応答から MHz 応答に変えるためには、保磁力を下げる必要があり、本研究の目標保磁力としては 30 Oe 以下に設定した。

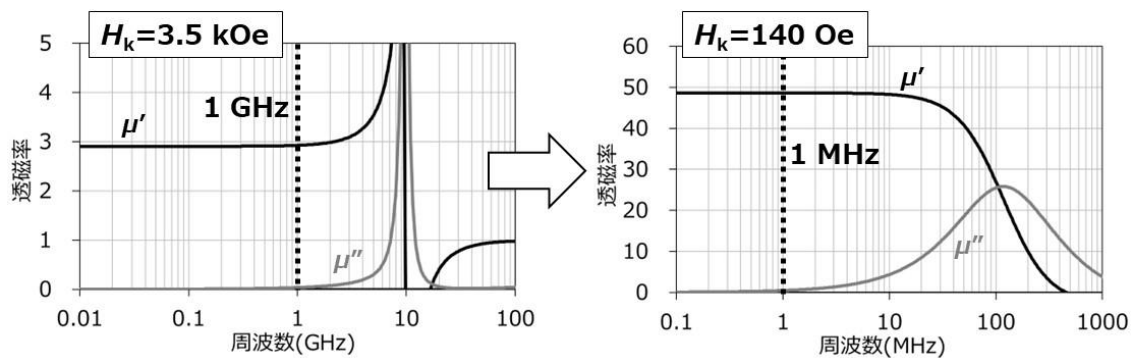


図 2.6 (2.9)式を用いて、 $I_s=1$ T、 $d=1$ mm、 $\rho=100 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $\alpha=0.05$ において、 H_k を 3.5 kOe (左図) から 140 Oe (右図) に変えて計算した高周波透磁率のグラフ

次に、図 2.7 に、GHz 応答から MHz 応答に変えるために必要な事をまとめた図を示す。
 ①の GHz 帯向けでは異方性磁界を大きくするために粒径数十 nm が必要であったが、ここから異方性を低減するためには、2つの方法がある。1つは粒径を大きくする方法である。これは図 2.7 の右下に向かう青色の矢印を目指すものであるが、この場合は、粒径が大きくなるため渦電流損失が大きくなり好ましくない。もう 1 つの方法は、粒径を小さくする方法である。これは図 2.7 の左下に向かう橙色の矢印を目指すものであるが、この場合は、粒径が小さくなるため渦電流損失を低減出来るため好ましい。しかしながら一方で、孤立粒子系においては、前述の通り、粒径を小さくすればするほど熱揺らぎの影響を強く受ける様になり、強磁性が失われ超常磁性化するため好ましくない。

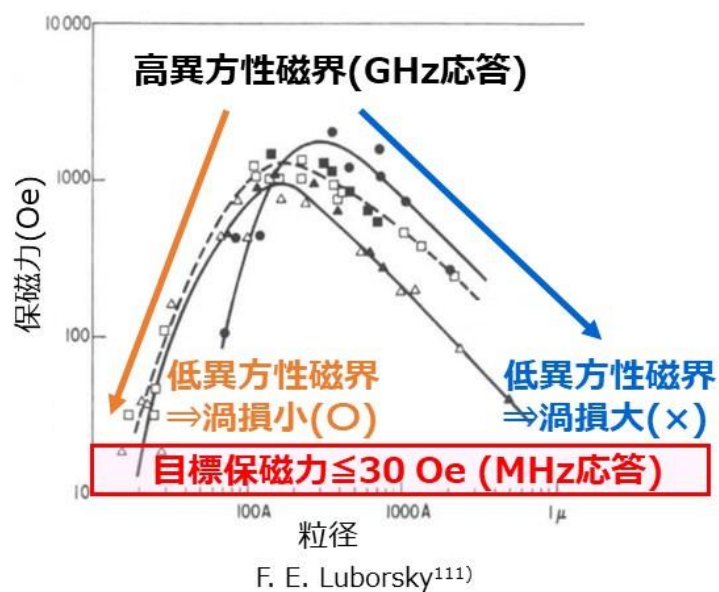


図 2.7 GHz 応答から MHz 応答に変えるために必要な事を表した図 (文献グラフ¹¹¹⁾に説明を追記した図)

これに対して、孤立粒子系でなく、粒子が磁気相互作用を及ぼし合う場合は状況が異なってくる。磁性ナノ粒子同士が近付き粒子間距離が短くなるとナノ粒子間の磁気相互作用が強くなり、磁氣的に結合し、磁氣的に連動して一斉に動くようになる。これによって、保磁力は大幅に低減する（異方性磁界も大幅に低減する）。例えば、Fe においては、粒径と粒子間距離の和が 21 nm 以下になると磁気相互作用が効果的に働く。図 2.8 に本現象について模式的に示すが、低粒径側においては、保磁力は粒径の 6 乗に比例することが 1990 年 Herzer によって理論的に示された（研究の歴史は表 1.1、表 2.1 参照）⁵⁹⁾。なお、ナノサイズ化した領域での低保磁力化は、図 2.4、図 2.5、図 2.7 の孤立磁性粒子での挙動と似ているが本質的に異なる。図 2.4、図 2.5、図 2.7 の孤立粒子系では超常磁性（強磁性は失われる）で熱揺らぎを受けた状態での低保磁力化であるが、図 2.8 では強磁性を維持した状態で低保磁力を実現しており（熱揺らぎの影響が小さく安定な強磁性を示す）、図 2.8 の状態が極めて好ましい。なお、この様な「ナノ粒子間の磁気相互作用による低保磁力化（異方性磁界低減）」現象に関しては、金属薄帯・金属/酸化物（ナノグラニューラー）薄膜では報告例があるが（図 2.9 に金属薄帯の報告例⁵⁹⁾を示す）、バルク材料ではこれまで報告例がない。そこで、本研究では、金属/酸化物ナノグラニューラー型複合材料（バルク）での低保磁力化（異方性磁界低減）の実現を目指した。そのために、均質かつ低歪みの「ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料」の合成を目指した。

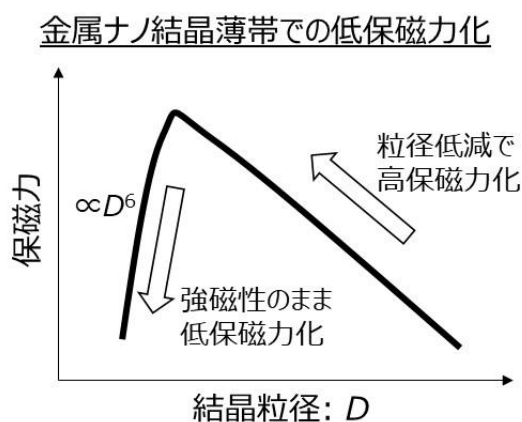
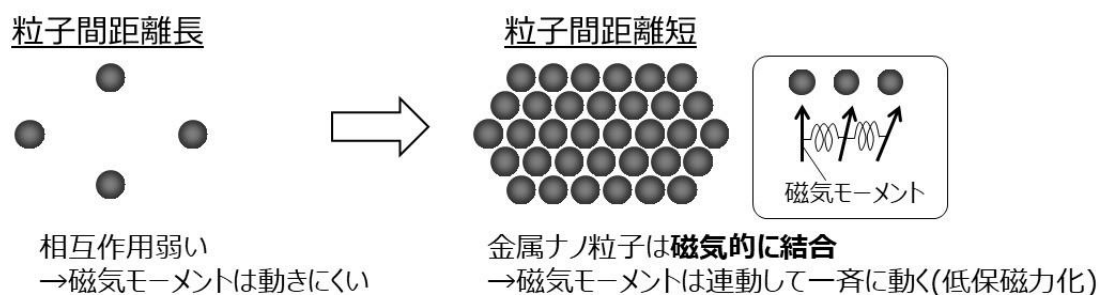


図 2.8 磁性粒子の磁氣的相互作用について

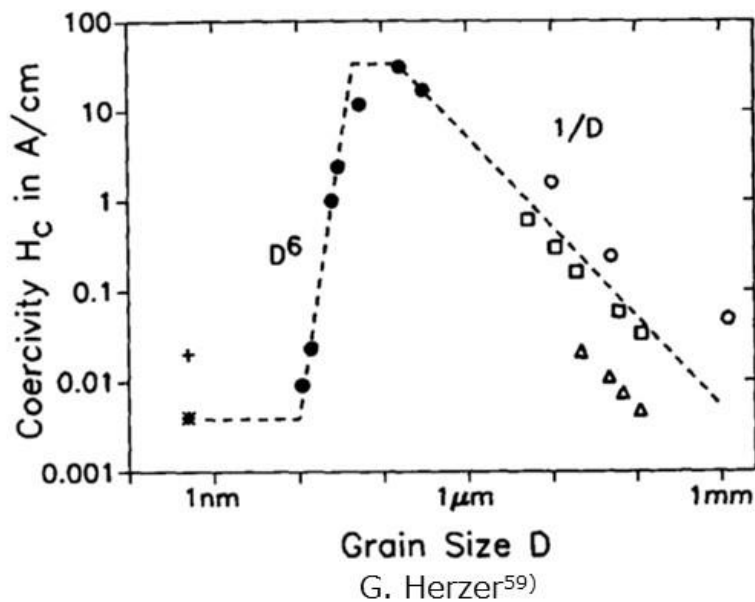


図 2.9 金属薄帯での磁性金属相の結晶粒径と保磁力に関する測定結果報告例⁵⁹⁾

以上まとめると、MHz 帯用として、高飽和磁化・低損失を実現するための材料としては、「高飽和磁化の $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 組成（合金の中で最大飽和磁化 2.46 T を有する）の磁性金属ナノ粒子を絶縁性マトリックス中に高密度充填させたナノグラニューラー型の複合材料」が好ましい。高飽和磁化組成の磁性金属ナノ粒子を高密度充填する事によって複合材料としての飽和磁化を高くできる。また、磁性金属ナノ粒子の粒子間距離を低減し、粒子間で磁気相互作用を強く働かせる事によって、低保磁力化（異方性磁界低減）し、MHz 応答を実現する（MHz 応答を可能にする目標保磁力値として 30 Oe 以下を設定）。更には、磁性金属粒子を絶縁性マトリックス中に分散し、且つ、マクロ的に扁平状の形状にする事によって、渦電流損失を低減でき、また、合成条件を制御し歪みを低減する事によってヒステリシス損失を低減できる。これによって MHz 帯での低損失化を実現できる。そのためにも、均質かつ低歪みの「②ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料」の合成を目指した。

③～kHz 帯向け：磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料

～kHz 帯においては、磁束の 3 次元制御、および、低損失化が求められている。そのために、「磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料」を提案する。図 2.10 に、本研究の「磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料」のコンセプトを示す。本研究の複合材料は、絶縁性酸化物マトリックス中に扁平状の非晶質金属粒子を分散させた複合材料で、複合材料であるため 3 次的に磁束を流す事ができる。また、扁平形状による磁気異方性（形状磁気異方性：面内方向と面直方向とで透磁率が異なる）と、扁平面内の誘導磁

気異方性によって、3 軸方向で異なる透磁率を実現する。すなわち、「3 次元異方性」を有する材料であり、磁束の制御性に非常に優れた材料である。

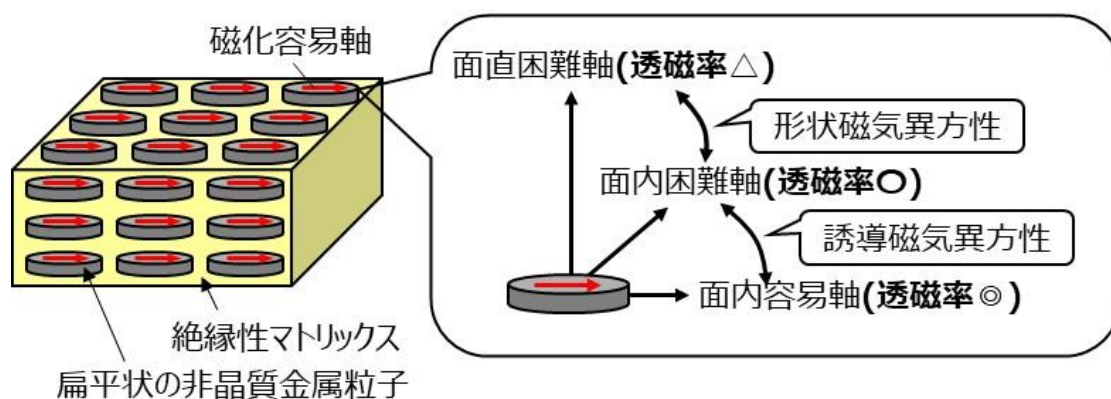


図 2.10 本研究の「磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料」のコンセプト

図 2.11 に、既存材料と本研究の複合材料の磁束制御性と損失の比較を示す。既存材料としては、汎用複合材料や方向性電磁鋼板等が挙げられる。汎用複合材料は、Fe(Si)系の球状の磁性金属粒子を充填した複合材料であり、「3 次元等方性」の材料であるため、磁束を 3 次元的に流す事は可能だが、指向性はなく磁束は直進する。方向性電磁鋼板は、2 次元形状を有し、且つ、2 次元面内で透磁率に差を有する「2 次元異方性」の材料である。このため、2 次元面内で磁束を制御可能だが、面直方向に磁束を流すと渦電流損失が多く流れてしまい流す事ができず、磁束は 2 次元制御となる。なお、図 2.11 には載せていないが、無方向性電磁鋼板や非晶質金属薄帯は、方向性電磁鋼板と同じく、2 次元形状を有しているが、2 次元面内で等方であるため、「2 次元等方性」の材料である。これらに対して、本研究で提案する複合材料では、3 軸方向で透磁率が異なる「3 次元異方性」の材料となる。また、損失に関しては、既存の汎用複合材料は非常に損失が大きく、方向性電磁鋼板は面内方向では損失が極めて低い、面直方向は渦電流損失の影響で損失が大きくなる。これに対して、本研究の複合材料では、圧粉化する事で、3 次元で渦電流損失を低減できるだけでなく、低損失の非晶質相を用いて、磁場中熱処理による歪み低減によってヒステリシス損失も低減し、～kHz 帯での低損失化を実現できる。

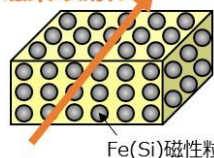
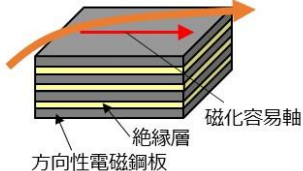
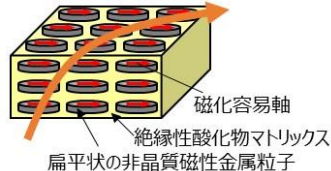
| | 既存材料 | | 本研究の複合材料 |
|-------|--|---|---|
| | 汎用複合材料 | 方向性電磁鋼板 | |
| 磁束制御性 | ○(3次元等方性) 磁束を3次元的に流せるが 磁束は直進(指向性なし) 磁束の流れ  Fe(Si)磁性粒子 | ×(2次元異方性) 磁束は2次元制御のみ (面直方向は渦損大で流せない)  絶縁層 方向性電磁鋼板 磁化容易軸 | ◎ (3次元異方性) 磁束を3次元で制御可能 (面直方向の渦損を大幅抑制)  磁化容易軸 絶縁性酸化物マトリックス 扁平状の非晶質磁性金属粒子 |
| 損失 | △～× | ◎ (面内), × (面直) | ◎ |

図 2.11 既存材料と本研究の複合材料の磁束制御性と損失の比較

ここで、誘導磁気異方性について簡単に説明する。誘導磁気異方性に関しては、1975 年に、米 GE、IBM 等から、非晶質金属 (FePC、NiFePB 他) で誘導磁気異方性が発現する事が報告された⁴⁷⁾⁻⁴⁸⁾。図 2.12 に誘導磁気異方性の発現メカニズムを示す (1954 年に発表された Taniguchi の理論が現在も広く支持されている)¹³¹⁾⁻¹³⁹⁾。磁性金属元素 A、B がランダムに配列した状態 (非晶質状態) から、磁場中熱処理を行うと、A-A、A-B、B-B それぞれの磁気的な結合エネルギーが異なるため、エネルギーの低い原子対を増やそうと異方的な配列を起こし誘導磁気異方性が発現する。図 2.12 では、磁場の印加方向に、エネルギーの低い A-A の配列が増えた例を示してある。これによって、磁場印加方向 (容易軸方向に相当) とそれに垂直な方向 (困難軸方向) とで磁化挙動が異なる、という磁気異方性が発現する (このような磁気異方性は誘導磁気異方性と呼ばれる)。結果として、容易軸方向と困難軸方向とで磁束の導き易さが異なる (つまり透磁率が異なる) という性質を有する事になる。図 2.10、図 2.11 の本研究の複合材料では、扁平磁性金属粒子の扁平面に誘導磁気異方性を発現させて、扁平面内で異なる透磁率を実現する事が可能となる。



図 2.12 非晶質金属の誘導磁気異方性の発現メカニズム

なお、本研究の複合材料で磁気異方性を付与させるための非晶質系の金属組成としては、薄帯での先行研究結果を活用した。FeCo 系非晶質合金においては、図 2.13 に示す様に、Fe 基や Co 基よりも誘導磁気異方性を付与させやすい事が報告されている（図 2.12 のメカニズムによって誘導磁気異方性が発現）¹³⁸⁾。そこで、本研究では、優れた磁気特性（高飽和磁化・低保磁力）を有しながら、且つ、誘導磁気異方性を付与させやすい FeCo 系非晶質合金として標準的な FeCoBSi 組成をベースに、複合材料で磁場中熱処理によって異方性の付与を狙った（第 5 章）。また、複合化においては、一般に、複合化時に歪みが印加され損失が増大しやすいため、本研究では、磁場中熱処理による歪み低減によって、～kHz 帯での低損失化を目指した。以上まとめると、～kHz 帯において、磁束の 3 次元制御、および、低損失化を実現するために、扁平磁性金属粒子を絶縁性マトリックス中に分散せた複合材料で、3 軸方向に磁気異方性を付与させて低損失化する事を目指した。そのために、薄帯での先行研究での標準的な FeCoBSi 組成をベースに、「③磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料」において組成・磁場中熱処理条件を最適化した。

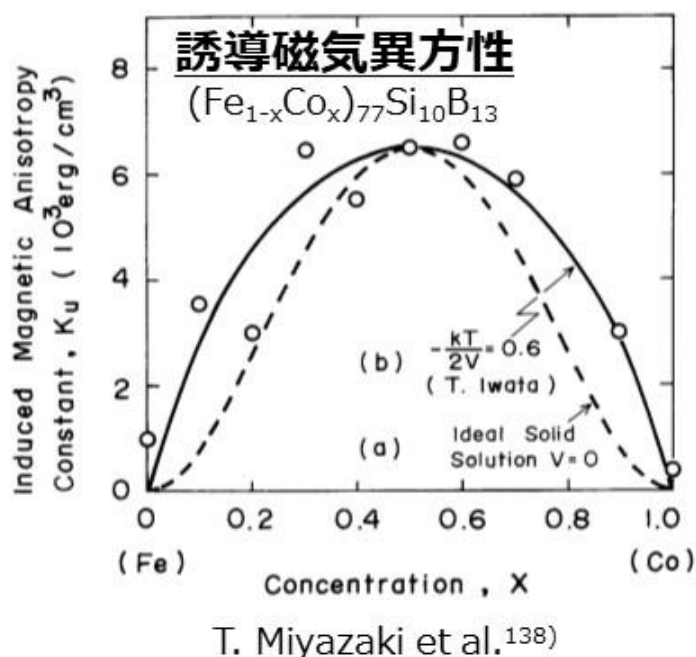


図 2.13 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ の誘導磁気異方性に関する報告例¹³⁸⁾

2. 2 金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた金属/酸化物複合材料の既存の合成方法と課題

材料の応用を考える際、用途によってはバルク化が必要であるが、金属ナノ粒子や非晶質金属粒子をバルク化するには粒子の特異な性質を損なわずに組織制御する事が重要と

なる。金属ナノ粒子においては酸化を抑制してバルク化する事が必要であり、非晶質金属粒子においては準安定な非晶質相を保持したままバルク化する事が必要である。そのために、本研究では複合化によるバルク化（複合材料の合成）、その中でも、安定な酸化物との複合化（金属/酸化物複合材料の合成）を検討した。

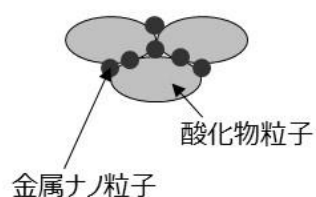
複合材料は、2種類以上の材料を組み合わせた材料の事で¹⁴⁰⁾⁻¹⁴³⁾、金属基複合材料（Metal Matrix Composites: MMC）¹⁴⁴⁾⁻¹⁵⁰⁾、セラミックス基複合材料（Ceramic Matrix Composites: CMC）¹⁵¹⁾⁻¹⁵⁸⁾、繊維強化プラスチック（Fiber Reinforced Plastics: FRP）¹⁵⁹⁾⁻¹⁶²⁾、軟磁性複合材料（Soft Magnetic Composite: SMC）、等がある（SMC に関しては1. 2において詳細に説明⁷⁷⁾⁻¹⁰³⁾）。MMC は、金属母相に酸化物、炭化物、窒化物、硼化物等を複合化し高強度化（分散強化）や高剛性化等を狙った材料である。なお、MMC の中で、繊維を複合化したものは繊維強化金属（Fiber Reinforced Metal: FRM）と呼ばれる。CMC は、セラミックス母材にセラミックス繊維・粒子等を複合化し高強度化・高靱性化等を狙った材料である。FRP は、プラスチックに繊維を複合化して高強度化を狙った材料である。SMC は軟磁性粒子を成型したもので、圧粉磁心とも呼ばれる。

次に、金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を有する金属/酸化物複合材料の既存の合成方法について説明する。以下、「I. 金属ナノ粒子/酸化物の複合材料」、「I I. 非晶質金属粒子/酸化物の複合材料」、それぞれに関して、既存の合成方法をまとめる。なお、第3章の「①コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料」と、第4章の「②ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料」はI. に分類され、第5章の「③磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料」はI I. に分類される。

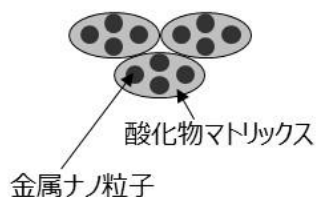
I. 金属ナノ粒子/酸化物の複合材料

金属ナノ粒子/酸化物の複合材料に関しては、(1)粒界・表面分散型、(2)粒内分散型、(3)コアシェル型の3種類の複合材料が報告されている。図 2.14 に、3種類の金属ナノ粒子/酸化物の複合材料の模式図を示す。(1)粒界・表面分散型は金属ナノ粒子が酸化物相の粒界もしくは表面に分散した材料、(2)粒内分散型は金属ナノ粒子が酸化物相の粒内に分散した材料、(3)コアシェル型は金属ナノ粒子が酸化物層で被覆された材料である。なお、本研究で合成した「①コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料」（第3章）は(3)コアシェル型に分類され、「②ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料」（第4章）は(2)粒内分散型に分類される。

(1)粒界・表面分散型



(2)粒内分散型



(3)コアシェル型

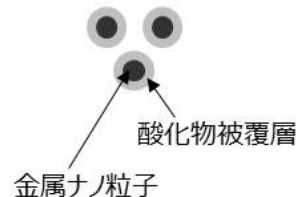


図 2.14 金属ナノ粒子/酸化物の複合材料の種類 ((1)粒界・表面分散型、(2)粒内分散型、(3)コアシェル型)

表 2.2 に、(1)粒界・表面分散型、(2)粒内分散型、(3)コアシェル型の金属ナノ粒子/酸化物に関する既存の合成方法についてまとめる。また、図 2.15～図 2.19 に、表 2.2 A～Y に対応する金属ナノ粒子/酸化物の複合材料組織の報告例を示す。表 2.2 には、合成反応の種類、具体的な合成方法、組成を示すと同時に、合成後組織（「均質性」、「密着性」、「低歪み」（(2)粒内分散型のみ評価））と「バルク化」について○、△、×で評価した。「均質性」に関しては、金属ナノ粒子の粒径が均質で分散性が高いほど好ましく（コアシェル型においては酸化物被覆層の均質性も高い方が好ましい）、報告されている論文の組織から○、△、×の3段階で評価した。「密着性」に関しては、金属ナノ粒子と酸化物相の密着性が高いほど好ましく、「複合酸化物母相から金属ナノ粒子が還元析出したり、金属ナノ粒子が部分酸化によって酸化物相を形成したり」といった自己形成型の反応や、スパッタ法やミル・メカニカルアロイング法によって高エネルギーで金属ナノ粒子と酸化物相を複合化させる方法を○（なお、スパッタ法であっても酸化物担体に金属ナノ粒子を担持する方法は×）、それ以外の「金属ナノ粒子と酸化物相を付着させた（外付け）」反応等は×、として2段階で評価した。「低歪み」に関しては、歪みが小さい方が好ましく、報告されている論文の磁気特性から○、×の2段階で評価した。「バルク化」に関しては、バルク合成に必要な量を容易に合成できる（大量合成が容易である）事が望ましく、その様な観点から、バルク化の容易さに関して、○、△、×の3段階で評価した（例えば、スパッタ法等は一般に成膜レートが非常に遅いため×で評価し、アーク放電法や液相で合成する手法も一般にスケールアップが難しいため×で評価してある。一方、プラズマスプレー法等は、大量合成が比較的容易であるため○で評価し、固相で合成する手法も比較的スケールアップしやすいため○で評価してある）。

表 2.2 (1)粒界・表面分散型、(2)粒内分散型、(3)コアシェル型の金属ナノ粒子/酸化物に関する既存の合成方法（種類、具体的な合成方法、組成、合成後組織（均質性、密着性、低歪み）、バルク化）

(1) 粒界・表面分散型

| 合成反応の種類 | | 合成方法 | 組成 | 合成後組織 | | バルク化 |
|---------|-------|-------------------|--|-------|-----|------|
| 前駆体合成 | 金属生成 | | | 均質性 | 密着性 | |
| 固相焼結 | 固相還元 | A. 複合酸化物からの選択還元 | Ni(Co)/MgO, Ni/Al ₂ O ₃ , FeCo/ferrite | △ | ○ | ○ |
| 液相反応 | 固相還元 | B. 金属塩＋熱処理還元 | Pt/Al ₂ O ₃ (TiO ₂ , SrTiO ₃) | ○ | × | × |
| | | C. 金属塩＋ゾルゲル＋熱処理還元 | Cu(Ni, Fe)/SiO ₂ | △ | × | × |
| | | D. 共沈＋熱処理還元 | Fe/Al ₂ O ₃ , Ni/ZrO ₂ (CeO ₂) | △ | × | × |
| | 液相還元 | E. 金属塩＋液相還元＋ゾルゲル | Au/SiO ₂ | ○ | × | × |
| | 液相熱分解 | F. 金属塩＋液相熱分解 | Pt/Al ₂ O ₃ (SiO ₂), Ru(Pd)/SiO ₂ | ○ | × | × |
| | 液相反応 | G. 無電解メッキ法＋ゾルゲル | Ag(Au)/SiO ₂ | ○ | × | × |
| なし | 液相反応 | H. 無電解メッキ担持法 | Cu/Al ₂ O ₃ | △ | × | × |
| なし | 気相反応 | I. スパッタ法 | Au/Al ₂ O ₃ (SiO ₂), Cu/SiO ₂ | ○ | × | × |

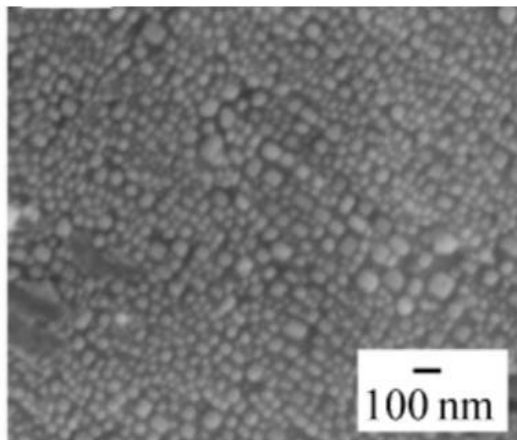
(2) 粒内分散型

| 合成反応の種類 | | 合成方法 | 組成 | 合成後組織 | | | バルク化 |
|---------|------|-------------------|---|-------|-----|-----|------|
| 前駆体合成 | 金属生成 | | | 均質性 | 密着性 | 低歪み | |
| なし | 固相反応 | J. ミル・メカニカルアロイング法 | Fe/Al ₂ O ₃ (SiO ₂ , ZrO ₂) | × | ○ | × | ○ |
| | 気相反応 | K. スパッタ法 | Fe(FeCo)/SiO ₂ , FeCo/ZrO ₂ (Al ₂ O ₃) | ○ | ○ | ○ | × |

(3) コアシェル型

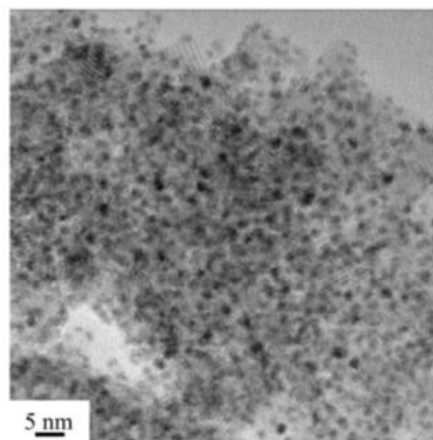
| 合成反応の種類 | | 合成方法 | 組成 | 合成後組織 | | バルク化 |
|---------|--------|--|---|-------|-----|------|
| 前駆体合成 | 本合成 | | | 均質性 | 密着性 | |
| なし | 固相反応 | L. メカノフュージョン法 (ミクロンサイズ) | Fe/Al ₂ O ₃ (ferrite), SUS@ZrO ₂ (Si ₃ N ₄), Cu@Al ₂ O ₃ | △ | × | △ |
| 液相反応 | 固相還元 | M. 金属塩+ゾルゲル被覆+熱処理還元 | Fe@SiO ₂ (SiO ₂ /C) | △ | × | × |
| | | N. 逆ミセル+金属塩+ゾルゲル被覆+CaH ₂ 還元 | Fe@SiO ₂ | ○ | × | × |
| | 固相部分酸化 | O. 逆ミセル+液相還元+部分酸化 | Fe@FeO | ○ | ○ | × |
| | | P. 液相熱分解+部分酸化 | Fe@Fe ₃ O ₄ | ○ | ○ | × |
| | | Q. 電解メッキ法+部分酸化 | Fe@FeO | △ | ○ | × |
| | 液相反応 | R. 液相還元+ゾルゲル被覆 | Co(Ag,Au,Ni,FeNi)@SiO ₂ , Au@TiO ₂ , FeCo@SiO ₂ (Al ₂ O ₃ , ZrO ₂) | ○ | × | × |
| | | S. 液相還元+液相熱分解 | Au(Pt)@Fe ₂ O ₃ , FePt@Fe ₃ O ₄ (MgO) | ○ | × | × |
| | | T. 逆ミセル+液相還元+ゾルゲル被覆 | Pd(Ag,Cu)@SiO ₂ | ○ | × | × |
| なし | 液相反応 | U. 無電解メッキ法 (ミクロンサイズ) | FeNi(FeSi,FeSiCr)@ferrite | △ | × | × |
| 気相反応 | 固相部分酸化 | V. アーク放電法+部分酸化 | Fe(FeCo)@Al ₂ O ₃ , FeNi@FeNiO, Fe@Fe ₃ O ₄ (Fe ₂ O ₃), Ni@Ni ₂ O ₃ | △ | ○ | × |
| なし | 気相反応 | W. スパッタ法 (+部分酸化) | FeCoSi@SiO ₂ | △ | ○ | × |
| | | X. 金属/酸化物電極を用いたアーク放電法 | Co@SiO ₂ | △ | × | × |
| | | Y. プラズマスプレー法 | FeCo@CoFe ₂ O ₄ (ZrO ₂), Fe(FeCo)@Al ₂ O ₃ , Ni@BaTiO(MgO,SiO ₂) | △ | × | ○ |

A. 複合酸化物からの選択還元



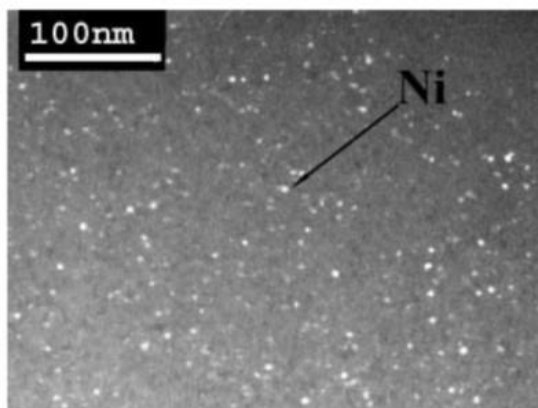
T. Suetsuna et al.¹⁶⁵⁾

B. 金属塩+熱処理還元



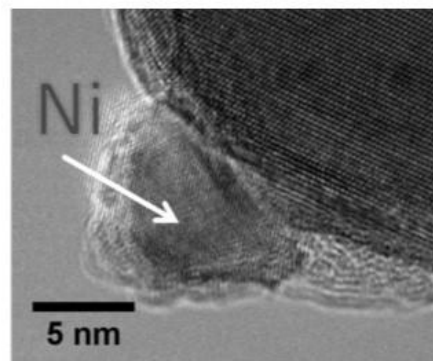
W. Setthapun et al.¹⁷¹⁾

C. 金属塩+ゾルゲル+熱処理還元



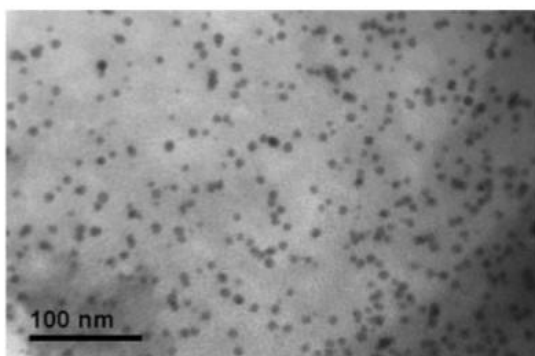
F. C. Fonseca et al.¹⁷³⁾

D. 共沈+熱処理還元



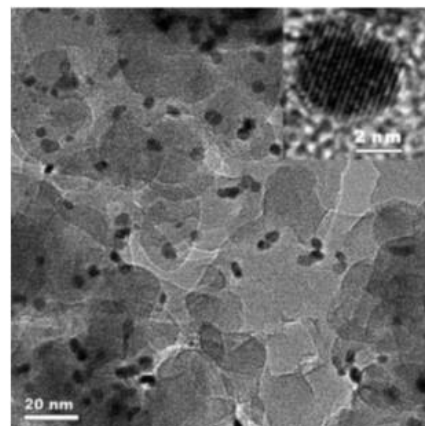
A. Wolfbeisser et al.¹⁷⁷⁾

E. 金属塩+液相還元+ゾルゲル



Y. Chen et al.¹⁷⁸⁾

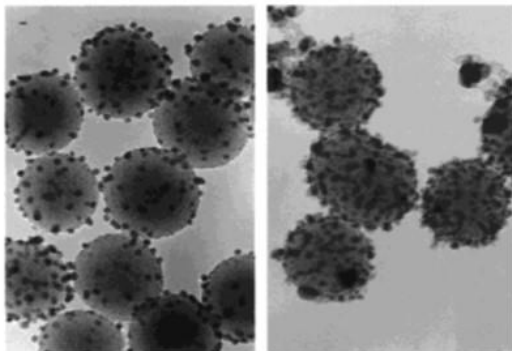
F. 金属塩+液相熱分解



Y. Zhang et al.¹⁷⁹⁾

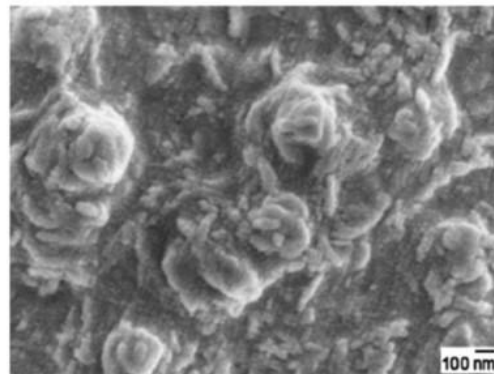
図 2.15 表 2.2 A～F の金属ナノ粒子/酸化物の複合材料組織の報告例

G. 無電解メッキ法+ゾルゲル



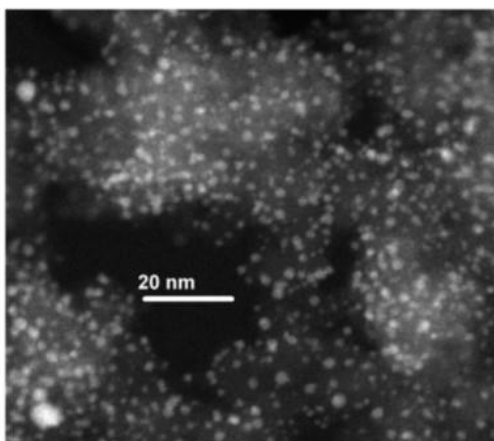
Y. Kobayashi et al.¹⁸¹⁾

H. 無電解メッキ担持法



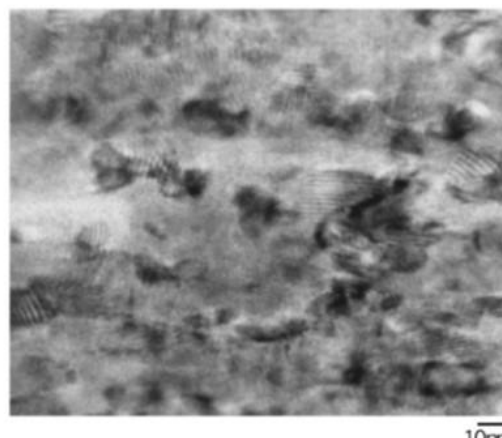
H. Ma et al.¹⁸³⁾

I. スパッタ法



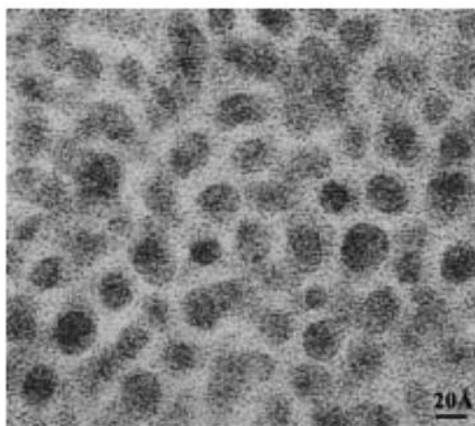
G. M. Veith et al.¹⁸⁶⁾

J. ミル・メカニカルアロイング法



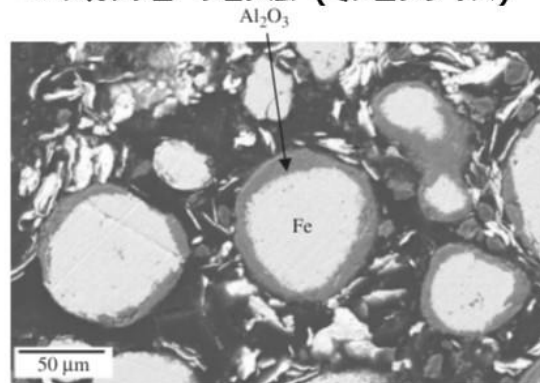
藤枝等¹⁹⁵⁾

K. スパッタ法



M. Munakata et al.²²⁾

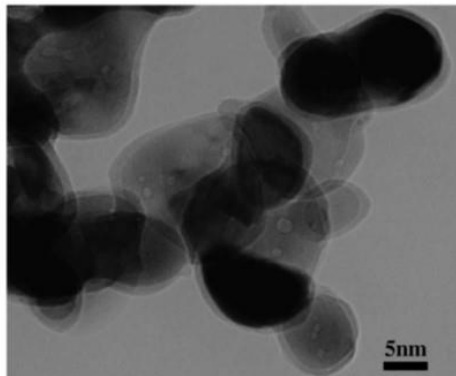
L. メカノフュージョン法 (ミクロンサイズ)



F. Jay et al.²⁰¹⁾

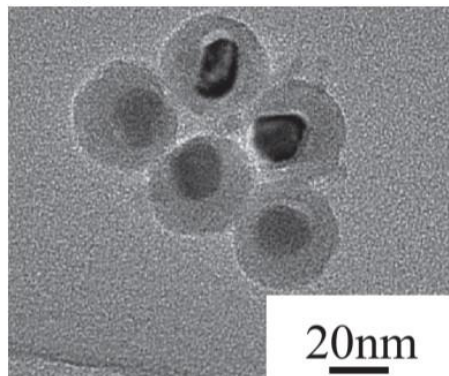
図 2.16 表 2.2 G~L の金属ナノ粒子/酸化物の複合材料組織の報告例

M. 金属塩+ゾルゲル被覆+熱処理還元



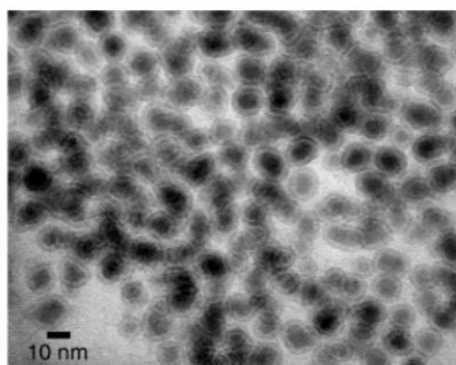
N. J. Tang et al.²⁰⁵⁾

N. 逆ミセル+金属塩+ゾルゲル被覆+CaH₂還元



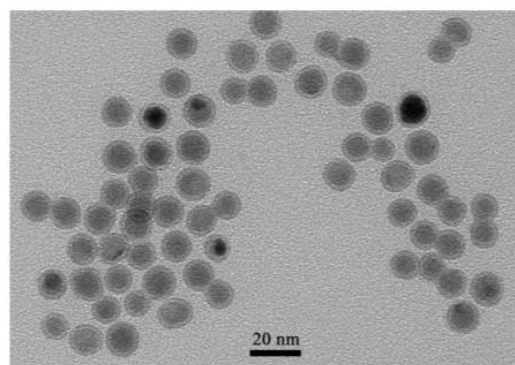
A. Matsumoto et al.²⁰⁸⁾

O. 逆ミセル+液相還元+部分酸化



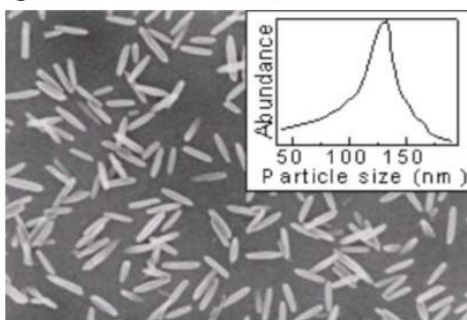
E. E. Carpenter et al.²⁰⁹⁾

P. 液相熱分解+部分酸化



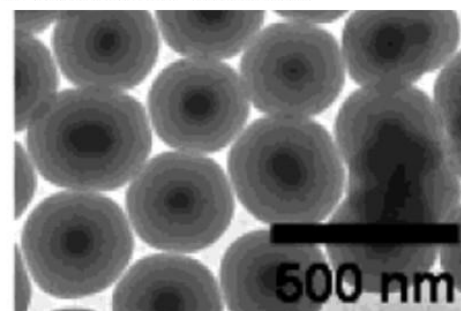
H. Khurshid et al.²¹⁰⁾

Q. 電解メッキ法+部分酸化



L. Y. Zhao et al.²¹²⁾

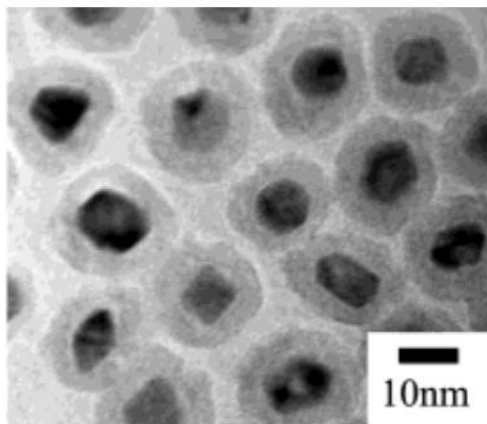
R. 液相還元+ゾルゲル被覆



Y. Kobayashi et al.²¹³⁾

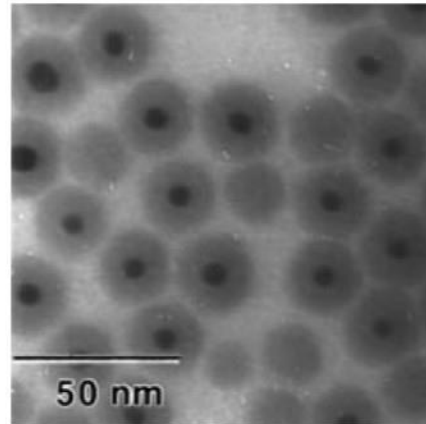
図 2.17 表 2.2 M~R の金属ナノ粒子/酸化物の複合材料組織の報告例

S. 液相還元+液相熱分解



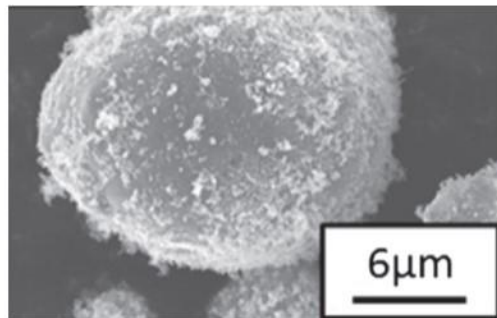
X. Teng et al.²¹⁸⁾

T. 逆ミセル+液相還元+ゾルゲル被覆



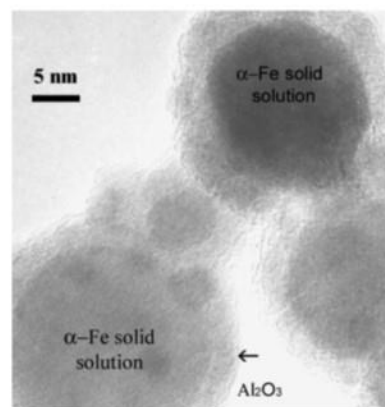
T. Li et al.²²²⁾

U. 無電解メッキ法 (ミクロンサイズ)



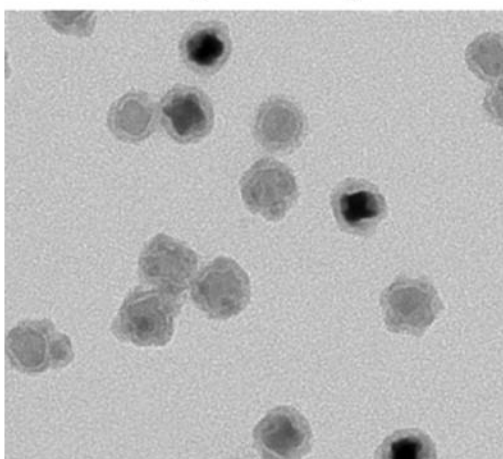
S. Mori et al.²²⁵⁾

V. アーク放電法+部分酸化



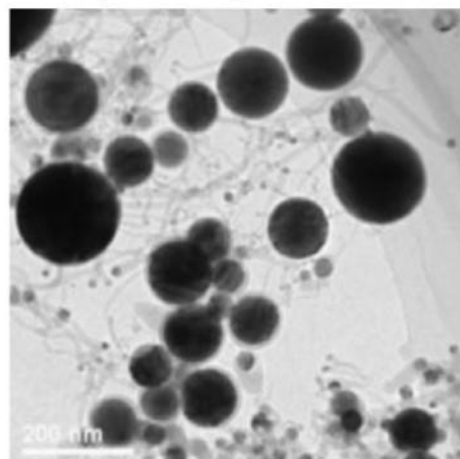
D. Y. Geng et al.²²⁶⁾

W. スパッタ法 (+部分酸化)



J. Bai et al.²³¹⁾

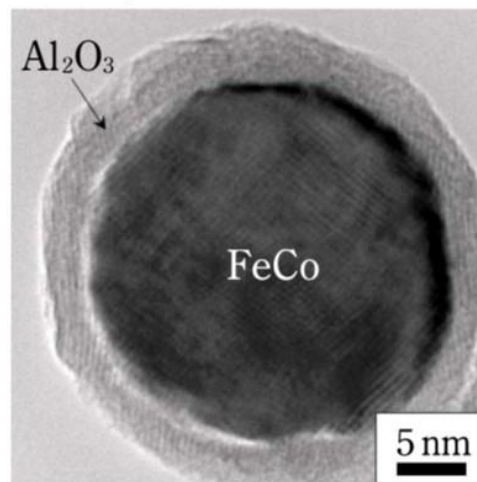
X. 金属/酸化物電極を用いたアーク放電法



X. F. Zhang et al.²³²⁾

図 2.18 表 2.2 S~X の金属ナノ粒子/酸化物の複合材料組織の報告例

Y. プラズマスプレー法



中村等²³⁶⁾

図 2.19 表 2.2 Y の金属ナノ粒子/酸化物の複合材料組織の報告例

(1)粒界・表面分散型の合成方法としては、固相焼結した後に固相還元する方法として、「A. 複合酸化物からの選択還元」が挙げられる¹⁶³⁾⁻¹⁶⁹⁾。本方法は複合酸化物を還元することによって金属ナノ粒子を析出させる方法で、自己形成型の析出方法であるため金属ナノ粒子/酸化物界面の密着性は高く、バルク化も容易であるが、析出金属ナノ粒子の均質性はそれほど高くはない。液相反応後に固相還元する方法としては、「B. 金属塩+熱処理還元」¹⁷⁰⁾⁻¹⁷¹⁾、「C. 金属塩+ゾルゲル+熱処理還元」¹⁷²⁾⁻¹⁷⁴⁾、「D. 共沈+熱処理還元」¹⁷⁵⁾⁻¹⁷⁷⁾が挙げられる。いずれも、複合酸化物・化合物から出発しておらず自己形成型ではないため金属ナノ粒子/酸化物界面の密着性は低い。また、液相反応なので大量合成にはやや不適であるが、析出金属ナノ粒子の均質性はBの場合比較的高い。液相反応後に液相還元する方法としては、「E. 金属塩+液相還元+ゾルゲル」が挙げられる¹⁷⁸⁾。本方法は液相中での還元で金属ナノ粒子を析出させており、均質性の高い粒子が得られやすい。なお、同様な方法としては、液相反応後に液相熱分解する方法があり、具体的には、「F. 金属塩+液相熱分解」が挙げられる¹⁷⁹⁾⁻¹⁸⁰⁾。2種類の液相反応を組み合わせた方法としては、「G. 無電解メッキ法+ゾルゲル」が挙げられる¹⁸¹⁾⁻¹⁸²⁾。E、Fと同様に液相中での反応を利用しているため、均質性の高い粒子が得られやすい。1種類の液相反応としては、「H. 無電解メッキ担持法」が挙げられる¹⁸³⁾。酸化物担体に無電解メッキで金属ナノ粒子を担持する方法であるが、析出金属ナノ粒子の均質性はそれ程高くはない。気相反応としては「I. スパッタ法」が挙げられる¹⁸⁴⁾⁻¹⁸⁶⁾。均質性の高い金属ナノ粒子が得られやすいが、成膜レートが非常に遅くバルク化は困難である。なお、Iは、酸化物担体に金属ナノ粒子をスパッタ法で担持する方法であり、スパッタ法で金属と酸化物を高エネルギーで複合化している訳ではないので、金属/酸化物の界面密着性は低い。

(2)粒内分散型の合成方法としては、固相反応の「J. ミル・メカニカルアロイング法」が挙げられる¹⁸⁷⁾⁻¹⁹⁸⁾。ミクロンサイズの金属粉末と酸化物粉末をミル・メカニカルアロイングによって一体化させる方法であるが、金属ナノ粒子の均質性は非常に悪い。また、固相で機械的に複合化させる方法であるため、非常に大きな歪みが印加されやすい。一方で、気相反応としては、「K. スパッタ法」が挙げられる¹⁹⁹⁾⁻²⁰⁰⁾。本方法は、均質性が高く、低歪みの金属ナノ粒子が得られやすいが、成膜レートが非常に遅くバルク化は困難である。

(3)コアシェル型の合成方法としては、固相反応の「L. メカノフュージョン法」が挙げられる（ただし報告例ではミクロンサイズの金属粒子であるが）²⁰¹⁾⁻²⁰⁴⁾。金属粒子に対して、酸化物層を付着させる方法で、それほど均質性の高い組織は得られていない。液相反応後に固相還元する方法としては、「M. 金属塩＋ゾルゲル被覆＋熱処理還元」²⁰⁵⁾⁻²⁰⁶⁾、「N. 逆ミセル＋金属塩＋ゾルゲル被覆＋CaH₂還元」²⁰⁷⁾⁻²⁰⁸⁾が挙げられるが、Nにおいて均質性の高い組織が得られている。液相反応後に固相部分酸化する方法としては、「O. 逆ミセル＋液相還元＋部分酸化」²⁰⁹⁾、「P. 液相熱分解＋部分酸化」²¹⁰⁾⁻²¹¹⁾、「Q. 電解メッキ法＋部分酸化」²¹²⁾が挙げられるが、O、Pにおいて均質性の高い組織が得られている。また、O～Qいずれにおいても自己形成型（金属の部分酸化）で酸化物層を析出させる方法であるため金属/酸化物の界面密着性は高い。2種類の液相反応を組み合わせた方法としては、「R. 液相還元＋ゾルゲル被覆」²¹³⁾⁻²¹⁷⁾、「S. 液相還元＋液相熱分解」²¹⁸⁾⁻²¹⁹⁾、「T. 逆ミセル＋液相還元＋ゾルゲル被覆」²²⁰⁾⁻²²³⁾が挙げられ、比較的均質性の高い組織が得られている。1種類の液相反応としては、「U. 無電解メッキ法」（ただし報告例ではミクロンサイズの金属粒子であるが）²²⁴⁾⁻²²⁵⁾が挙げられるが、均質性の高い組織は得られていない。気相反応後の固相部分酸化法としては、「V. アーク放電法＋部分酸化」²²⁶⁾⁻²³⁰⁾が挙げられるが、それほど均質性の高い組織は得られていない。気相反応としては、「W. スパッタ法（＋部分酸化）」²³¹⁾、「X. 金属/酸化物電極を用いたアーク放電法」²³²⁾、「Y. プラズマスプレー法」²³³⁾⁻²⁴⁵⁾が挙げられる。いずれもそれほど均質性の高い組織は得られていないが、Yは大量合成に適している方法であり、バルク化が比較的容易である。

Yのプラズマスプレー法に関しては、「①コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料（第3章）」の合成で用いる手法であるので、詳細に説明する。本論文では、原料粉を熱プラズマ下において蒸発させ、その後、急冷・凝縮してナノ粒子を生成する方法を、プラズマスプレー法と呼ぶ。本方法は、歴史的には、名大紀本等が通常の熱源下で原料粉を蒸発させ急冷・凝縮によって微粒子を生成する方法を開発した事から端を発し²³⁸⁾、その後、東大吉田等が熱源に熱プラズマを適用した方法を開発した²³⁹⁾⁻²⁴¹⁾。現在では、熱プラズマの発生方式や微粒子生成方式に様々なものが適用され、広義的にプラズマスプレー法と呼ばれている。プラズマスプレー法では、原料粉末を高温の熱プラズマ下に投入し、完全に蒸発させた後、急冷・凝縮する事によってナノ粒子を得る事ができる。この時、重要な事としては、まず、プラズマ内部で原料粉を完全に蒸発させる事である。そのために出来る限り低粒径の原料粉を用いる事が好ましいが、金属原料粉の場合は、粒径が小さくなりすぎる

と酸化しやすいので過度な低粒径化は好ましくない。そのため、酸化は進行しないが出来る限り小さな粒径として、数 μm の粒径を選択する事が好ましい。その上で、原料粉をプラズマ内部で完全に蒸発させるために、原料の供給速度、プラズマ条件（入力、雰囲気、圧力等）等を適切に選定する必要がある。なお、金属ナノ粒子を酸化させずに合成するためには、プラズマ雰囲気を Ar/H_2 等の還元性雰囲気にする必要がある。次に、合金ナノ粒子を合成する場合は、目的の組成・粒径の合金ナノ粒子を得るために、原料粉の均一混合、原料仕込み組成の調整、プラズマ条件（入力、雰囲気、圧力等）の制御等を行う必要がある。特に、平衡蒸気圧の大きく異なる元素系の場合は、核生成温度、粒子成長速度が大きく異なる可能性が高いため注意が必要である。また、プラズマスプレー法では C で被覆した金属（あるいは合金）ナノ粒子を合成する事も可能である^{233),245)}。C 源としては、メタンガスやアセチレンガス等が用いられる。この時、金属元素と C が反応してカーバイドを生成させないために、金属元素の核生成温度以下で、メタンガスやアセチレンガスから C を生成させる様に、ガス濃度、ガス流量、ガス導入位置、温度等を適切に制御する事が必要である。以上の制御によって、C で被覆した金属（あるいは合金）ナノ粒子等を容易に得る事が可能である。なお、ナノ粒子製造量をスケールアップするためには、供給速度を大きくしても原料粉を完全に蒸発させる事が必要である。そのために、原料粉の種類と供給速度に応じて、原料供給方式やプラズマ条件（入力、圧力等）等を制御し、安定なプラズマ状態を維持する事が重要となる。以上の点に十分留意した上で製造条件を最適化する事によって、ナノ粒子を比較的容易に大量合成する事が可能となる。

以上まとめると、(1)粒界・表面分散型、(2)粒内分散型、(3)コアシェル型の 3 種類の複合材料の合成方法としては、多数の方法が報告されている。しかしながら、いずれの方法も何らかの短所を抱えており、改善が求められる。例えば、本研究で合成した「①コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料」（第 3 章）は、(3)コアシェル型に分類されるが、バルク化が容易な方法でありながら、均質且つコア/シェル界面での密着性が高い複合材料の合成が課題である。また、「②ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料」（第 4 章）は、(2)粒内分散型に分類されるが、バルク化が容易な方法でありながら、均質且つ界面密着性（マトリックスと金属ナノ粒子の界面密着性）が高く低歪みの複合材料の合成が課題である。

I I. 非晶質金属粒子/酸化物の複合材料

非晶質金属粒子/酸化物の複合材料は、酸化物マトリックス中に非晶質金属粒子が分散した材料であり、非晶質金属粒子を酸化物バインダとともに成型する事によって合成される。成型する方法としては確立された多数の技術を利用する事ができる²⁴⁶⁾。例えば、一軸プレス成型、冷間等方圧加圧成型（Cold Isostatic Pressing: CIP）等の方法があり、緻密化させるために、成型後に焼結処理を行なう場合もある。また、成型と熱処理を同時に行う方法として、熱間等方圧加圧成型（Hot Isostatic Pressing: HIP）、ホットプレス成型、放電プラ

ズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS)、パルス通電焼結 (Pulsed Electric Current Sintering: PECS)、マイクロ波・ミリ波焼結等の方法も利用する事ができる。

本研究では、非晶質金属粒子を酸化物バイндаとともに磁場中成型 (磁場を印加しながらの一軸プレス成型)・ホットプレス成型を行い、「③磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料」の合成を行った (第5章)。

2. 3 金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いたGHz帯、MHz帯、～kHz帯向け金属/酸化物軟磁性複合材料の合成指針

本研究での3種類の軟磁性複合材料、「①GHz帯向け: コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料 (第3章)」、「②MHz帯向け: ナノグラニュー型金属/酸化物軟磁性複合材料 (第4章)」、「③～kHz帯向け: 磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料 (第5章)」の合成指針について、図 2.20 を用いて説明する。

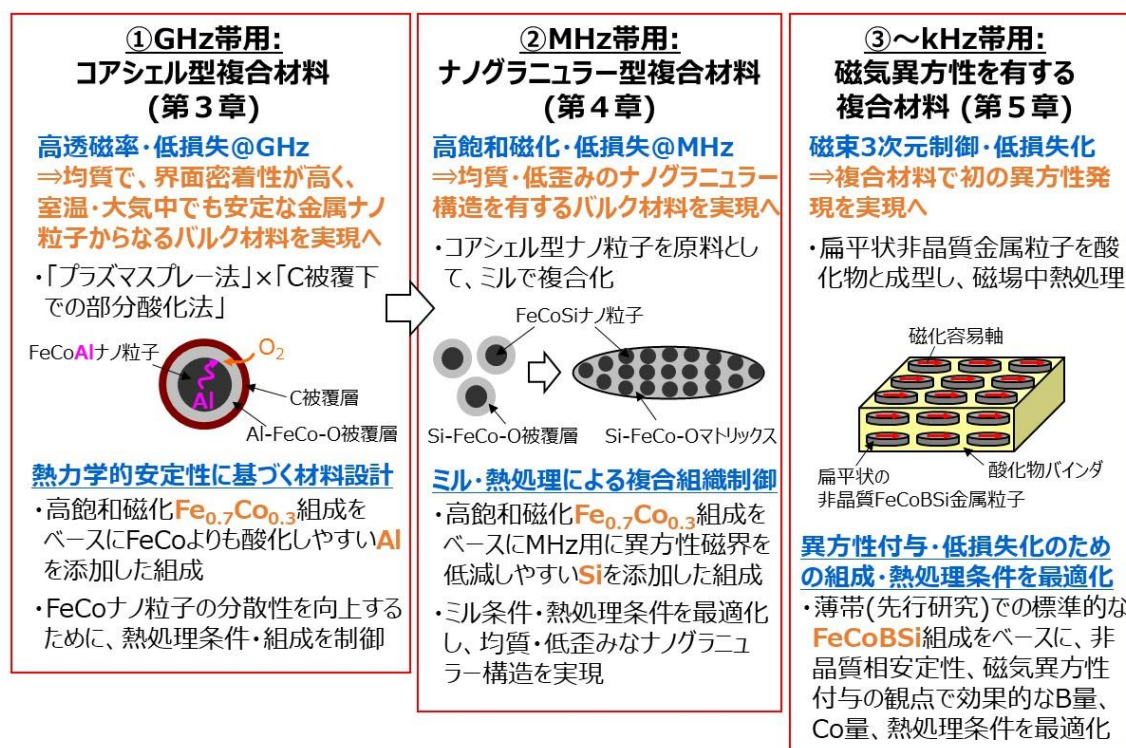


図 2.20 本研究での軟磁性複合材料の合成指針

まず、「①GHz帯向け: コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料 (第3章)」においては、GHz帯で高透磁率・低損失を実現するために、「高飽和磁化の $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 組成 (合金の中で最大飽和磁化 2.46 T を有する) で、耐酸化性に優れたコアシェル型磁性金属ナノ粒子を絶縁性マトリックス中に高密度に分散させた複合材料」の合成を目指す。高飽和磁化組成の磁性金属ナノ粒子を高密度充填する事によって複合材料としての飽和磁化を高くでき、こ

れによって高透磁率・高強磁性共鳴周波数を実現できる。また、磁性金属ナノ粒子を絶縁性マトリックス中に分散させる事によって渦電流損失を低減でき、磁性金属ナノ粒子の粒径を数十 nm にする事によって異方性磁界を大きくし GHz 応答を実現できる（粒径数十 nm で保磁力 900 Oe 以上を目標値として設定）。そのためにも、均質かつコア/シェル界面の密着性が高く、室温で安定なコアシェル型金属/酸化物ナノ粒子を合成する事が必要となる。そこで、本研究では、大量合成に適した「プラズマスプレー法」をベースに、「カーボン被覆下での部分酸化法」を組み合わせる方法を考案し、均質で、且つ、金属/酸化物界面の密着性が高い金属/酸化物コアシェル型構造を有するバルク材料の実現を目指した。なお、本研究では、熱力学的安定性に基づく材料設計を行った。図 2.21 は、Fe と Al がそれぞれ FeO、Al₂O₃ と平衡する時 ($2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ 、 $4/3\text{Al} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$) の $RT\ln p_{\text{O}_2}$ の温度依存性を示している。なお、図 2.21 の実線は純物質 (Fe、Al の活量が 1) の場合であり、点線は Al の活量が 0.05、0.1、0.2 の場合である。また、O₂ 分圧、H₂ 分圧、温度等によって、安定な平衡相は、「Fe+Al」、「Fe+Al₂O₃」、「FeO+Al₂O₃」のいずれかに決まるため、Fe/Al₂O₃ の複合材料を実現させるためには、O₂ 分圧、H₂ 分圧、温度等の熱処理条件を適切に設定する必要がある（つまり、熱力学安定性を考慮した材料設計が重要である）。更には、組織を制御するためには原子価制御等、速度論も考慮した材料設計を行う事が望ましい²⁴⁷⁾⁻²⁵⁴⁾。本研究では、プラズマスプレー法によって C で被覆した合金ナノ粒子を合成し、C 被覆下で部分酸化処理を行い、その後、C 被覆層を分解除去する手法を考案した。組成としては、高飽和磁化 Fe_{0.7}Co_{0.3} 組成をベースに、FeCo よりも酸化しやすい Al を添加した組成等を中心に検討を行った。この時、部分酸化条件、H₂ 還元条件、組成 (Al 量・Si 添加) を制御する事によって、金属ナノ粒子の分散性向上を目指した。

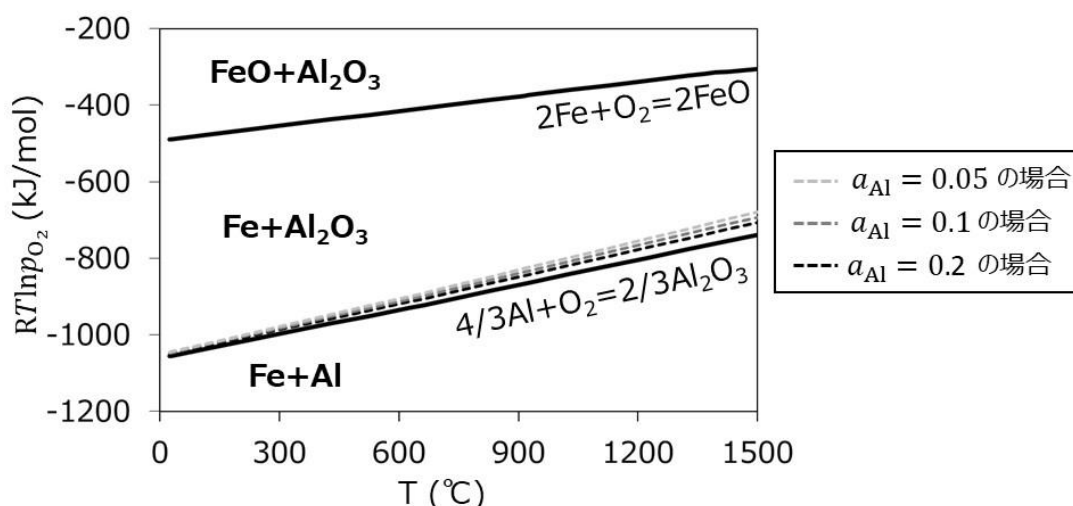


図 2.21 Fe と Al がそれぞれ FeO、Al₂O₃ と平衡する時の $RT\ln p_{\text{O}_2}$ の温度依存性（実線は Fe、Al の活量が 1 の場合（この時 $RT\ln p_{\text{O}_2} = \Delta G^\circ$ ）で、点線は Al の活量が 0.05、0.1、0.2 の場合）

次に、「②MHz 帯向け: ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料 (第 4 章)」においては、MHz 帯用として、高飽和磁化・低損失を実現するために、「高飽和磁化の磁性金属ナノ粒子を絶縁性マトリックス中に高密度充填させたナノグラニューラー型の複合材料」の実現を目指す。組成としては、高飽和磁化の $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 組成 (合金の中で最大飽和磁化 2.46 T を有する) をベースに、MHz 帯用に異方性磁界を低減しやすい Si を添加した組成等を中心に検討を行った (異方性磁界低減の観点からは Al よりも Si の方が効果的であるため²⁵⁵⁾、ここでは Si を中心に検討を行った)。高飽和磁化組成の磁性金属ナノ粒子を高密度充填する事によって複合材料としての飽和磁化を高くできる。また、磁性金属ナノ粒子の粒子間距離を低減し、粒子間で磁気相互作用を強く働かせる事によって、低保磁力化 (異方性磁界低減) し、MHz 応答を実現する (MHz 応答を可能にする目標保磁力値として 30 Oe 以下を設定)。更には、磁性金属粒子を絶縁性マトリックス中に分散し、且つ、マクロ的に扁平状の形状にする事によって、渦電流損失を低減でき、歪みを低減する事によってヒステリシス損失を低減できる。これによって MHz 帯での低損失化を実現できる。そのための合成手法として、第 3 章のコアシェル型ナノ粒子を出発原料とし、これをミルで複合化する方法を考案した。この時、ミル条件を最適化する事によって、ナノレベルで均質、且つ、低歪みの金属/酸化物ナノグラニューラー構造の実現を目指した。特に、ミルによる複合化では材料に結晶歪みが多く蓄積されるため、熱処理による結晶歪み解放を検討した。この時、低結晶歪みと低粒径の両立のために熱処理条件の最適化を行った。

次に、「③~kHz 帯向け: 磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料 (第 5 章)」においては、磁束の 3 次元制御、および、低損失化を実現するために、扁平磁性金属粒子を絶縁性マトリックス中に分散させた複合材料で、3 軸方向に磁気異方性を付与させて低損失化する事を目指した。なお、非晶質金属粒子と酸化物との複合化に関しては、確立された既存の成型技術・熱処理技術が多数あるため、本研究ではこれらを組み合わせ (磁場中成型+ホットプレス成型+磁場中熱処理)、プロセス条件 (組成・磁場中熱処理条件) を最適化する事によって、磁気異方性を付与させる事を狙った。組成としては、薄帯での先行研究での標準的な FeCoBSi 組成をベースに、非晶質相安定性、磁気異方性付与の観点で効果的な B 量、Co 量、熱処理条件の最適化を行った。

第3章 GHz帯向け金属ナノ粒子を有するコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成

3.1 緒言

第2章で述べた様に、GHz帯で高透磁率・低損失を実現するためには、「高飽和磁化の $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 組成（合金の中で最大飽和磁化 2.46 T を有する）で、耐酸化性に優れたコアシェル型磁性金属ナノ粒子を絶縁性マトリックス中に高密度に分散させた複合材料」が好ましい。高飽和磁化組成の磁性金属ナノ粒子を高密度充填する事によって複合材料としての飽和磁化を高くでき、これによって高透磁率・高強磁性共鳴周波数を実現できる。また、磁性金属ナノ粒子を絶縁性マトリックス中に分散させる事によって渦電流損失を低減でき、磁性金属ナノ粒子の粒径を数十 nm にする事によって異方性磁界を大きくし GHz 応答を実現できる（粒径数十 nm で保磁力 900 Oe 以上を目標値として設定）。そのためにも、均質かつコア/シェル界面の密着性が高く、室温で安定なコアシェル型金属/酸化物ナノ粒子（コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料）を合成する事が必要となる。

以上の背景をもとに、本研究では、ナノレベルで均質で、且つ、金属/酸化物界面の密着性が高いコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料（金属ナノ粒子の表面を酸化物層で被覆した材料）の合成方法を提案する。本方法は、大量合成に適した「プラズマスプレー法」をベースに、「カーボン（C）被覆下での部分酸化法」を組み合わせた方法であり、図 3.1 に本方法の模式図を示す（図 3.1 では例として Al-Fe-Co-O 酸化物層で被覆された FeCoAl ナノ粒子の合成について説明する）。まず、プラズマスプレー法によって、高周波熱プラズマ下において C で被覆された FeCoAl ナノ粒子（粒径約 10 nm：プラズマスプレー後に部分酸化処理・C 分解除去熱処理を行うが、C 分解除去熱処理後の最終粒径を数十 nm にするためには、プラズマスプレー後の粒径を出来る限り小さくする必要がある。そのため、本研究ではプラズマスプレー後の目標粒径を約 10 nm に設定）を合成する。次に、C 被覆下において、FeCo よりも酸化しやすい Al を部分酸化させる事によって、C 被覆層と FeCoAl 金属ナノ粒子の間に、Al-Fe-Co-O 酸化物の被覆層を形成させる。その後、C 被覆層を分解除去し、Al-Fe-Co-O 酸化物層で被覆された FeCoAl ナノ粒子を合成する。なお、既存の方法では、熱プラズマ下において、金属と酸化物を直接融合させる事によって、 Al_2O_3 酸化物層で被覆された FeCo ナノ粒子を合成する方法が報告されている。しかしながら、数千～10,000 K の超高温の熱プラズマ下では金属/酸化物のナノレベルの組織制御は極めて困難であり、不均質な組織しか得られていない。一方で、C 被覆した金属ナノ粒子に関しては、プラズマスプレー法による既存の技術によって比較的均質な組織が得られやすい事が分かっているため、本研究では C 被覆層で FeCoAl ナノ粒子を一旦保護する。なお、プラズマスプレー法によって C 被覆層で被覆された FeCoAl ナノ粒子（粒径約 10 nm）を合成するためには、「熱プラズマ下において原料 Fe、Co、Al を完全に蒸発させる事」、「カーバイドを生成させずに C 被覆を行う事」、「ナノ粒子の粒径を約 10 nm にする事」が必要となるが、既存の研究を参考に²³³⁾、最適な合成条件（原料の供給速度、原料粉の均一混合、原料

仕込み組成の調整、プラズマ条件（入力、雰囲気、圧力等）、C 被覆用のメタンガス濃度、ガス流量、ガス導入位置、温度等）の下、ナノ粒子を合成した。その後、C 被覆層で保護された状態で、中低温下の熱処理で Al を部分酸化させる。この時、FeCoAl から Al の拡散によって酸化層が形成される（自己形成型の組織制御）ため、界面の密着性は非常に高くなる。最終的に C 被覆層は水素中での熱処理によって分解除去するが、ナノ粒子の触媒作用によって約 500℃ という低温で $C + H_2 \rightarrow CH_4$ という反応が進行し（同時に Al の部分酸化時に酸化してしまった FeCo 酸化物を FeCo に還元する反応も進行）、比較的低温ゆえに組織を大きく乱すことなく反応を進行させる事が可能となる。

本研究では、「プラズマスプレー法」と「C 被覆下での部分酸化法」を組み合わせた合成方法において、部分酸化条件、H₂ 還元条件、組成最適化（Al 量・Si 添加）を制御する事によって、金属ナノ粒子の高分散化を検討した²⁵⁶⁾⁻²⁵⁹⁾。

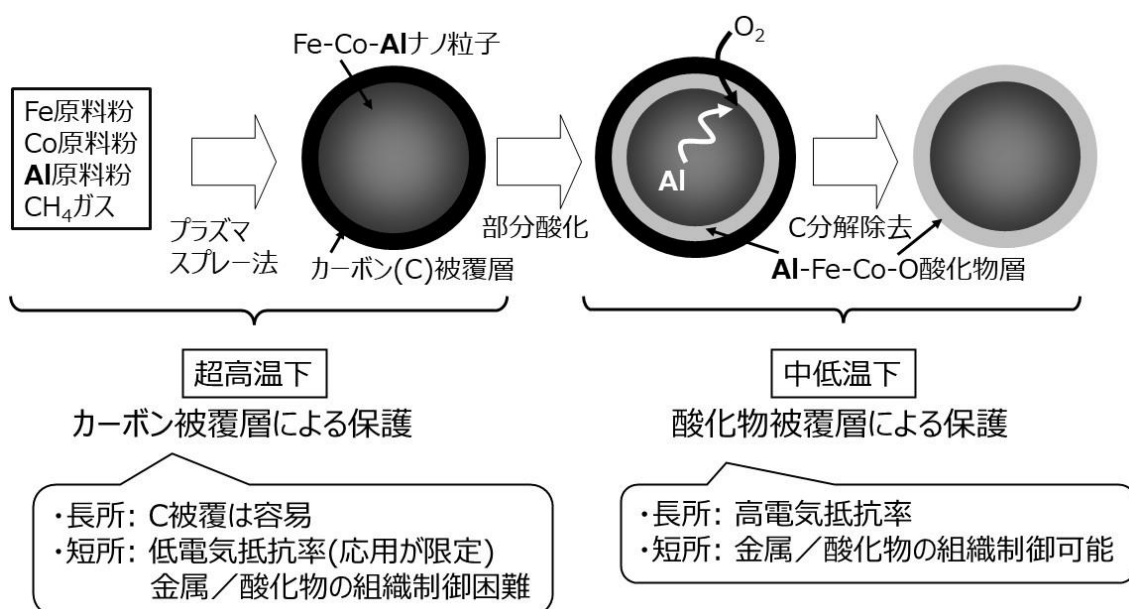


図 3.1 「プラズマスプレー法」をベースに「カーボン被覆下での部分酸化法」を組み合わせたコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成方法の模式図

3. 2 実験方法

図 3.2 は、例として、Al₂O₃ 被覆層で被覆された Fe ナノ粒子を合成するために必要な「Al/Fe 仕込み組成割合」と「Al₂O₃ 被覆層厚さ」の関係を表したものである。Al₂O₃ 被覆層厚さとしては、厚い方が耐酸化性に優れるが、厚くし過ぎると飽和磁化を低下させ好ましくない。そのため、ある程度の耐酸化性を保持できる最小厚さの Al₂O₃ 被覆層を形成させる事が望ましい。Al の自然酸化に関しては、20 nm の Al ナノ粒子を大気中 150℃ で熱

処理した場合、厚さ 1.5 nm の安定な Al_2O_3 被覆層が形成され、その後、大気中 150°C で約 10 h 熱処理を行ってもほとんど酸化は進行しないという報告があるため²⁶⁰⁾、本研究では Al_2O_3 被覆層の目標厚さを 2 nm に設定した。図 3.2 からは、Fe ナノ粒子の粒径が 20 nm～40 nm において、 Al_2O_3 被覆層の目標厚さ 2 nm を実現するためには、Al/Fe 割合は 4.2～8.8 wt% 必要である事が分かる。そのため、本研究においては、Al の添加割合として 4～10 wt% 程度を検討した。具体的な組成としては、FeCo (Fe : Co = 70 : 30 (at%) = 69 : 31 (wt%)) に対して、Al を 5～10 wt% 加えたもの、Si を 4 wt% 加えたもの、Al を 6 wt%・Si を 3 wt% 加えたものを検討した。また、Co に対して Al を 4～10 wt% 加えたものも検討した。

実験では、まず、プラズマスプレー法によって、C 被覆した金属ナノ粒子を合成した。原料としては、粒径が数 μm の Fe、Co、Al、Si の原料を用いた。雰囲気は Ar/ H_2 で、C 被覆は CH_4 フローで実施した。次に、大気中・室温～200°C で部分酸化処理を実施し、最後に、 H_2 フロー・500～900°C で C 分解除去の熱処理を実施した。

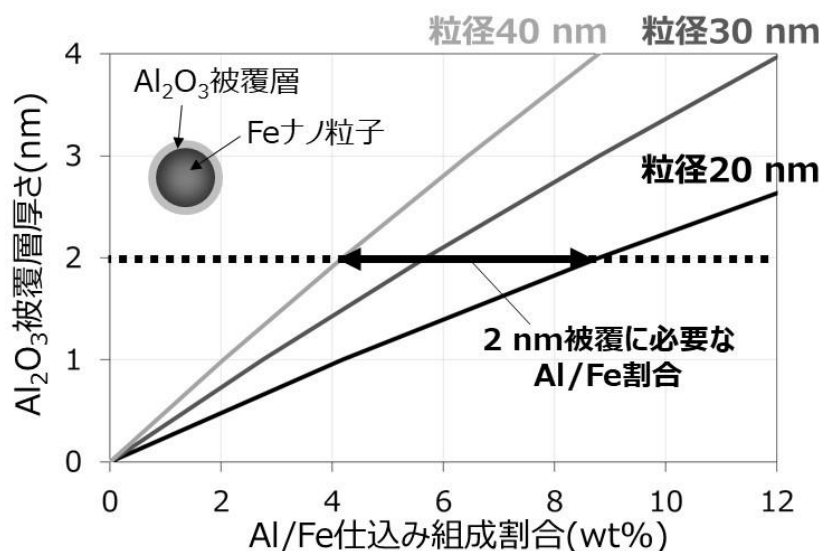


図 3.2 Al_2O_3 被覆層で被覆された Fe ナノ粒子を合成するために必要な「Al/Fe 仕込み組成割合」と「 Al_2O_3 被覆層厚さ」の関係 (Fe ナノ粒子の粒径が 20 nm、30 nm、40 nm の時)

材料の微細構造解析は、エネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX) 付属の TEM 装置 (JEOL(株)製 JEM-2100F, JED-2300T) を用いて、組織観察、組成分析を行った。また、XRD 装置 (MacScience 製 M18XHF22-SRA) で、結晶相および結晶粒径の評価を行った (結晶粒径は最強線ピークに対して Scherrer 式で評価)。熱分解挙動解析は、熱重量測定 (Thermogravimetry: TG) と四重極型質量分析 (Quadrupole Mass Spectrometer: QMS) を組み合わせた TG-QMS 装置 (ULVAC 理工(株)製 TGD-9600、キャノンアネルバ(株)製 M-100GA-DTS) を用いて、重量減少挙動、生成ガス分析を行っ

た。磁気特性評価としては、VSM 装置（東英工業(株)製 VSM-5）で静磁気特性を評価した。高周波磁気特性は、透磁率測定装置（凌和電子(株)製 PMM-9G1、PMF-3000）で評価した。

3. 3 コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成

まず、プラズマスプレー法で C 被覆した FeCoAl ナノ粒子を合成した。合成したナノ粒子の TEM 写真を図 3.3 に示す。図 3.3 から、C 被覆層で覆われた約 10 nm の FeCoAl 粒子を合成出来ている事が分かった。C 被覆層は、プラズマスプレー法における CH₄ フロー条件によって厚さを制御可能であるが、代表的な C 被覆層の厚さとしては図 3.3 の通り 2～3 nm 程度であった。

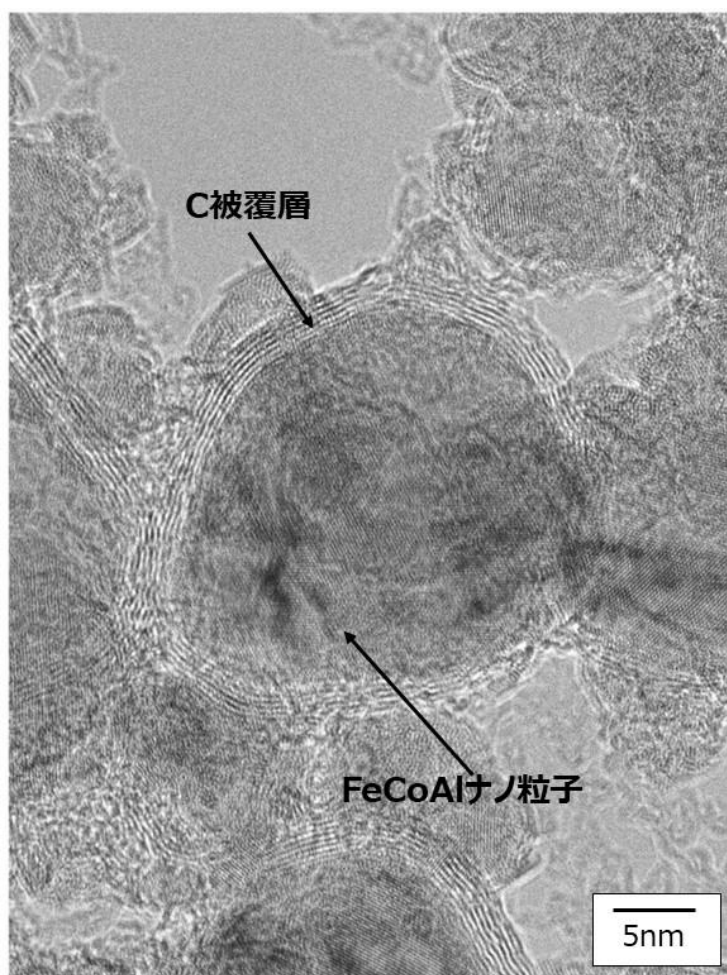


図 3.3 C 被覆した FeCoAl ナノ粒子の TEM 写真²⁵⁹⁾

次に、室温で部分酸化を行い、その後、H₂ 中で C 被覆層の分解除去を行った。図 3.4 に、H₂ 中で熱処理を行った際の重量減少挙動とガス分析結果を示す。図 3.4 から、約 500°C で急激な重量減少が起こり、CH₄ に起因するガスが生成している事が分かった（質量数 14、

15、16 のガスを検出)。これは、 $C + H_2 \rightarrow CH_4$ という反応で C 被覆層が分解している事を示唆している。なお、一般に C のメタン化反応は 500°C では進行しにくいですが、本研究ではナノ粒子の触媒作用によって約 500°C という低温で反応が進行したと考えられる。

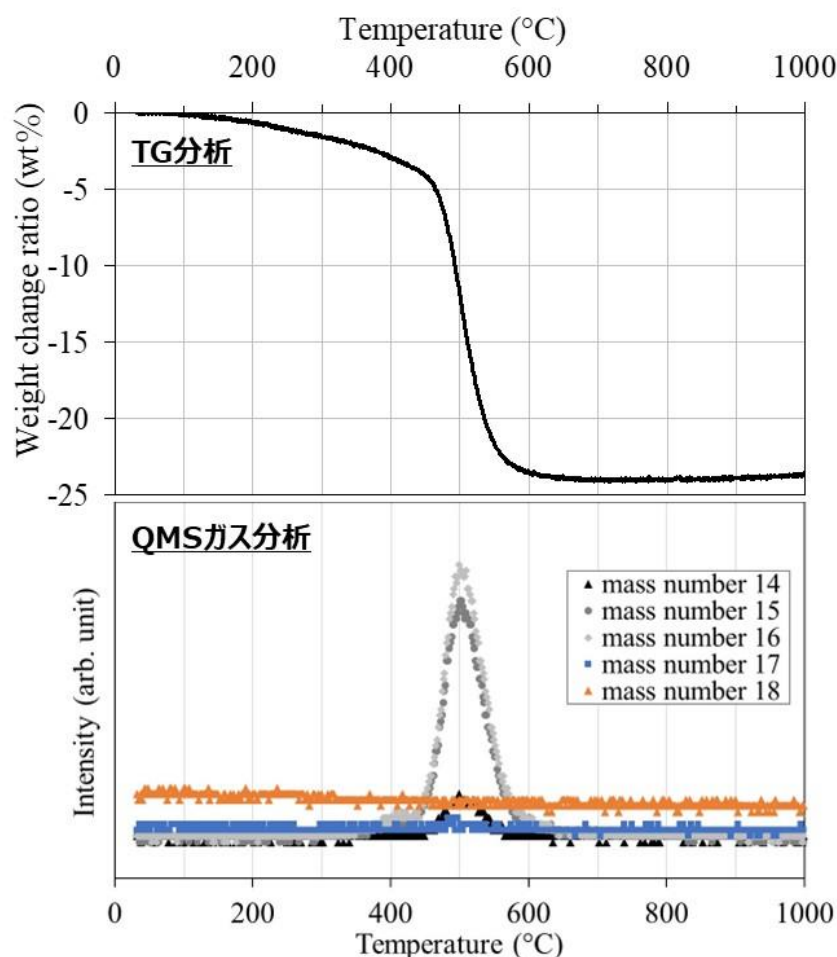
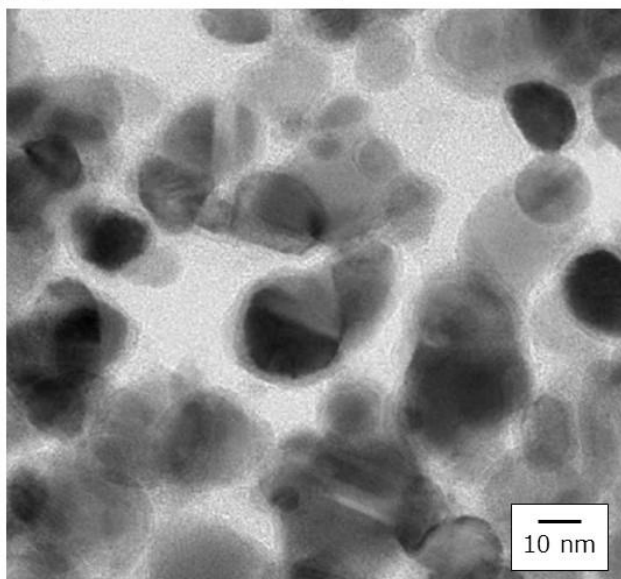


図 3.4 C 被覆した FeCoAl ナノ粒子（部分酸化処理後）を H_2 中で熱処理を行った際の重量減少挙動とガス分析結果²⁵⁹⁾

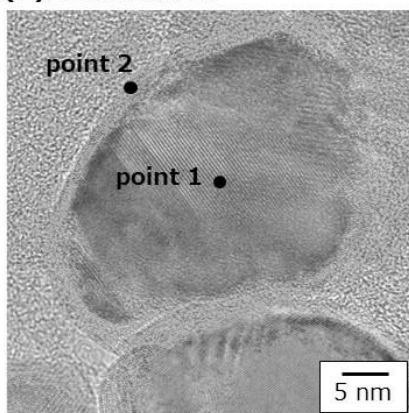
C 被覆層を分解除去した後の FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子の TEM 写真と EDX 定量分析結果を図 3.5 に示す。なお、EDX におけるビーム径は 1 nm であったが、ビームは $1\sim 2\text{ nm}$ 程度広がっていると推測される。また、TEM-EDX 分析においては、ナノ粒子の断面を切断せずに、そのまま分析したため、ナノ粒子の深さ方向の情報も含まれることになる。特に、コアシェルナノ粒子のコア部の分析においては、深さ方向に存在するシェル部の情報も含まれることになるので注意が必要である。図 3.5 の EDX 定量分析結果からは、金属ナノ粒子 (Point 1) において O が少ない金属相であるの対して、被覆層 (Point 2) においては O が多い酸化物相である事が分かった。また、Point1 よりも Point 2 の方が Al は

多い事が分かった。つまり、Point 1 が金属リッチの FeCoAl 相であるのに対して、Point 2 は酸素リッチかつ Al リッチな Al(FeCo)酸化物相である事が分かった。また TEM 写真から、FeCoAl 金属ナノ粒子は約 20 nm で、Al リッチ酸化物被覆層は約 2 nm の厚さである事が分かった。つまり、合成した FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子は、「約 2 nm の Al リッチ酸化物被覆層で覆われた約 20 nm の FeCoAl ナノ粒子」であることが分かった。図 3.6 に、FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子の XRD パターンを示す。図 3.6 から、結晶相は *bcc* の FeCoAl 相であり、(110)最強線に対して Scherrer の式から結晶粒径を評価したところ、18 nm である事が分かった。この値は、TEM 観察による粒径約 20 nm と概ね一致しているため、合成した FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子は単結晶である事が分かった（実際に、TEM 写真からは単一粒子の内部に明確な粒界は観察されなかった）。

(1)C層除去粒子のTEM写真



(2)EDX定量分析



| | Point 1 | Point 2 |
|-------|---------|---------|
| O | 17 | 40 |
| Al | 5 | 30 |
| Fe+Co | 78 | 30 |

図 3.5 C 被覆層を分解除去した後の FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子の(1)TEM 写真と(2)EDX 定量分析結果^{256),259)}

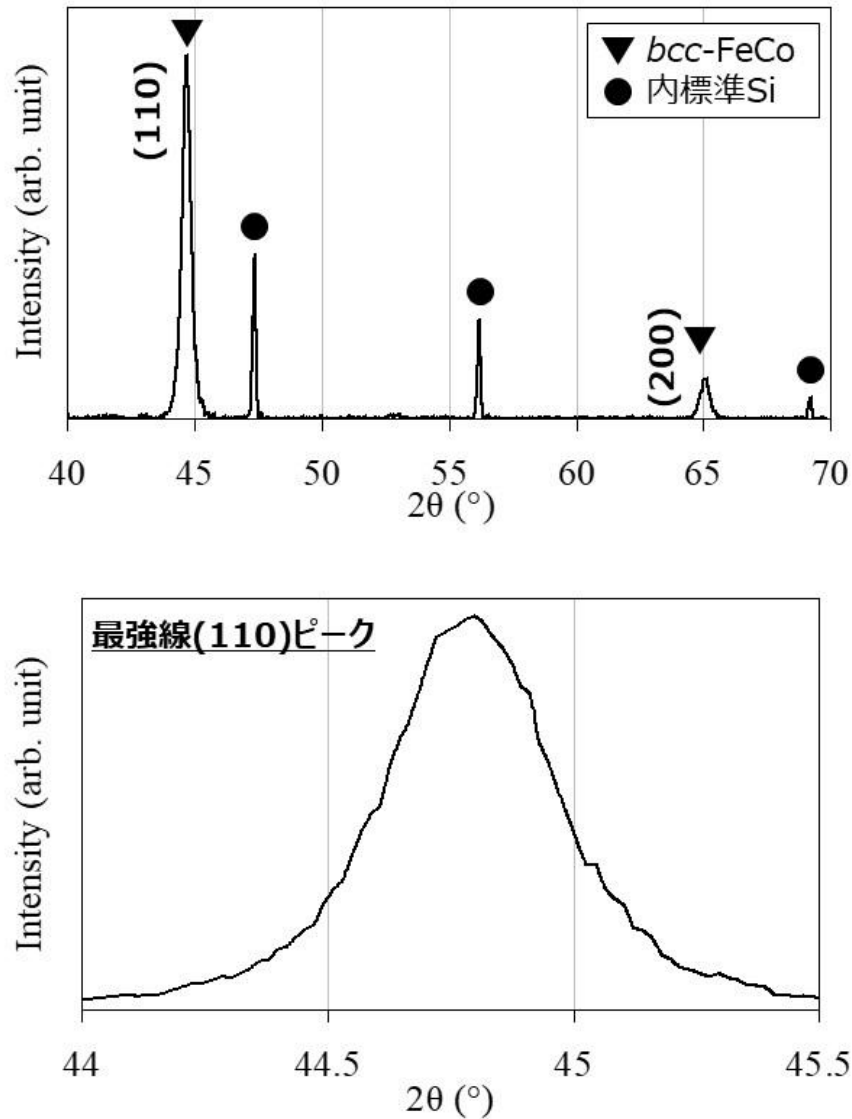


図 3.6 C 被覆層を分解除去した後の FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子の XRD パターン

図 3.7 に、既存の合成方法（プラズマスプレー法によって、C 被覆なしで直接合成する方法）で合成した FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子と、本研究での合成方法（プラズマスプレー法をベースに、C 被覆下での部分酸化法を組み合わせた方法）で合成した FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子の比較を示す。既存の合成方法で合成したナノ粒子は、粒度分布がブロードで、且つ、 D_{50} 粒径が大きい（43 nm）事が分かった。なお、既存の合成方法で低粒径のナノ粒子を合成しようとする、酸化によって燃えてしまい、図 3.7 よりも低粒径のナノ粒子を合成する事ができなかった。これは、既存の合成方法では Al リッチ酸化物被覆層の形成が不十分で FeCoAl の耐酸化性を大きく向上させる事ができなかったためだと考えられる。一方で、本研究で合成したナノ粒子は、粒度分布がシャープで、且

つ、 D_{50} 粒径が小さい (25 nm) 事が分かった。本研究で合成したナノ粒子は、図 3.5 から分かる様に、Al リッチ酸化物被覆層が金属ナノ粒子表面に強固に密着しているため (自己形成型の被覆層であるため)、ナノ粒子の耐酸化性を大きく向上し、低粒径でも酸化する事なく合成できたと考えられる。以上の事から、本研究で提案した合成方法は (プラズマスプレー法をベースに、C 被覆下での部分酸化法を組み合わせた方法)、ナノ粒子の酸化と粒成長・凝集を抑制できる優れた方法である事が分かった。

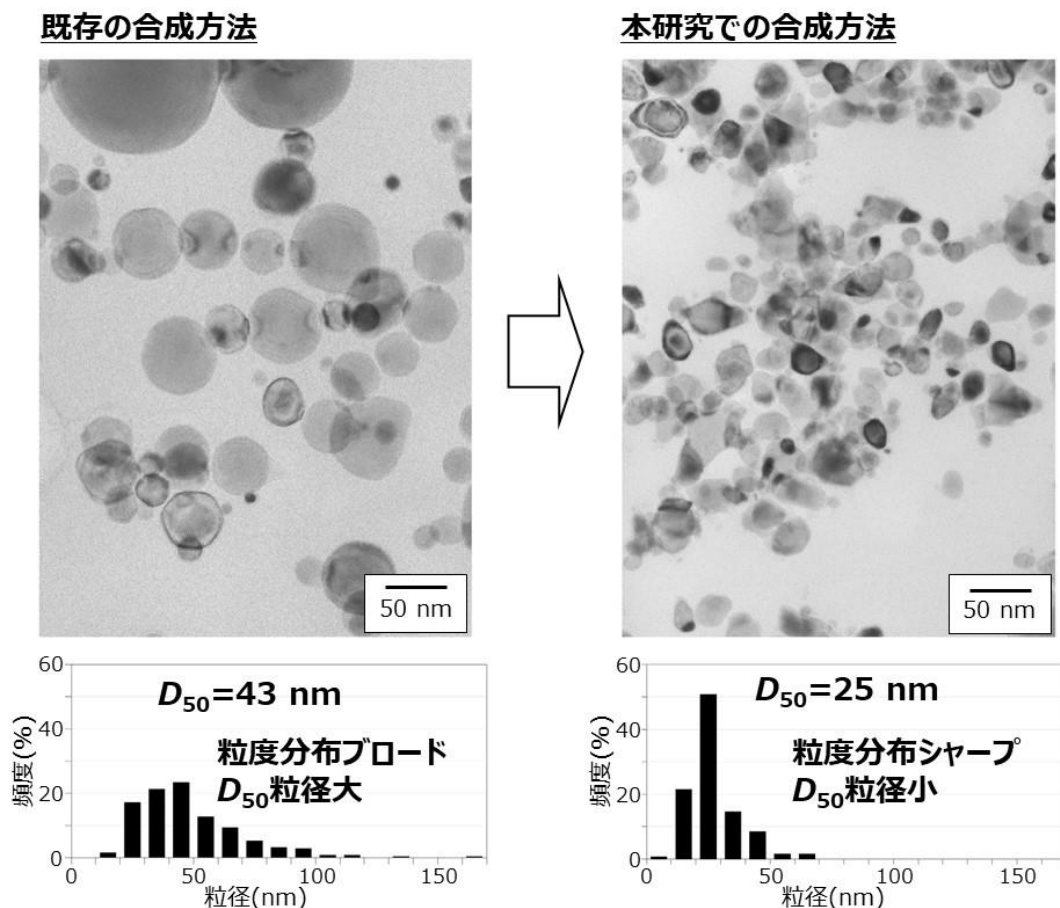


図 3.7 既存の合成方法 (プラズマスプレー法によって、C 被覆なしで直接合成する方法) で合成した FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子と、本研究での合成方法 (プラズマスプレー法をベースに、C 被覆下での部分酸化法を組み合わせた方法) で合成した FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子の TEM 写真²⁵⁹⁾と粒度分布

3. 4 熱処理条件・組成が結晶粒径・粒子分散性に及ぼす影響

ナノ粒子の分散性向上を目指して、I. 熱処理条件制御 (部分酸化条件制御)、II. 組成制御 (Al 量制御)、III. 組成制御 (FeCoAl への Si 添加) を検討した。以下、それぞれに関して詳細に説明する。

I. 熱処理条件制御（部分酸化条件制御）

ここでは、CoAl 系（Co-4 wt%Al 組成）で、部分酸化条件の制御を検討した。図 3.8 に、C 被覆後に大気中 100°C/200°C で約 2%、約 5%、約 10%部分酸化させた時の熱処理時間と温度、重量変化割合、QMS 質量数 44 ガスピーク強度の関係を示す。なお、大気中 100°C においては約 2%部分酸化のために約 2 分、約 5%部分酸化のために約 5 分、約 10%部分酸化のために約 15 分の熱処理を行い、大気中 200°C においては約 2%部分酸化のために約 1 分、約 5%部分酸化のために約 4 分、約 10%部分酸化のために約 10 分の熱処理を行った。QMS 質量数 44 は CO₂ ガスに起因するピークと考えられ、被覆層の C が部分的に酸化し CO₂ ガスが生成したと考えられる。図 3.8 から、大気中 100°C、200°C で約 2~10%部分酸化した場合、いずれにおいても、CO₂ ガスが発生しており、部分的に C 被覆層の分解が行っている事が分かった（ただし、後述するが、部分酸化後も C 被覆層は残存していた）。

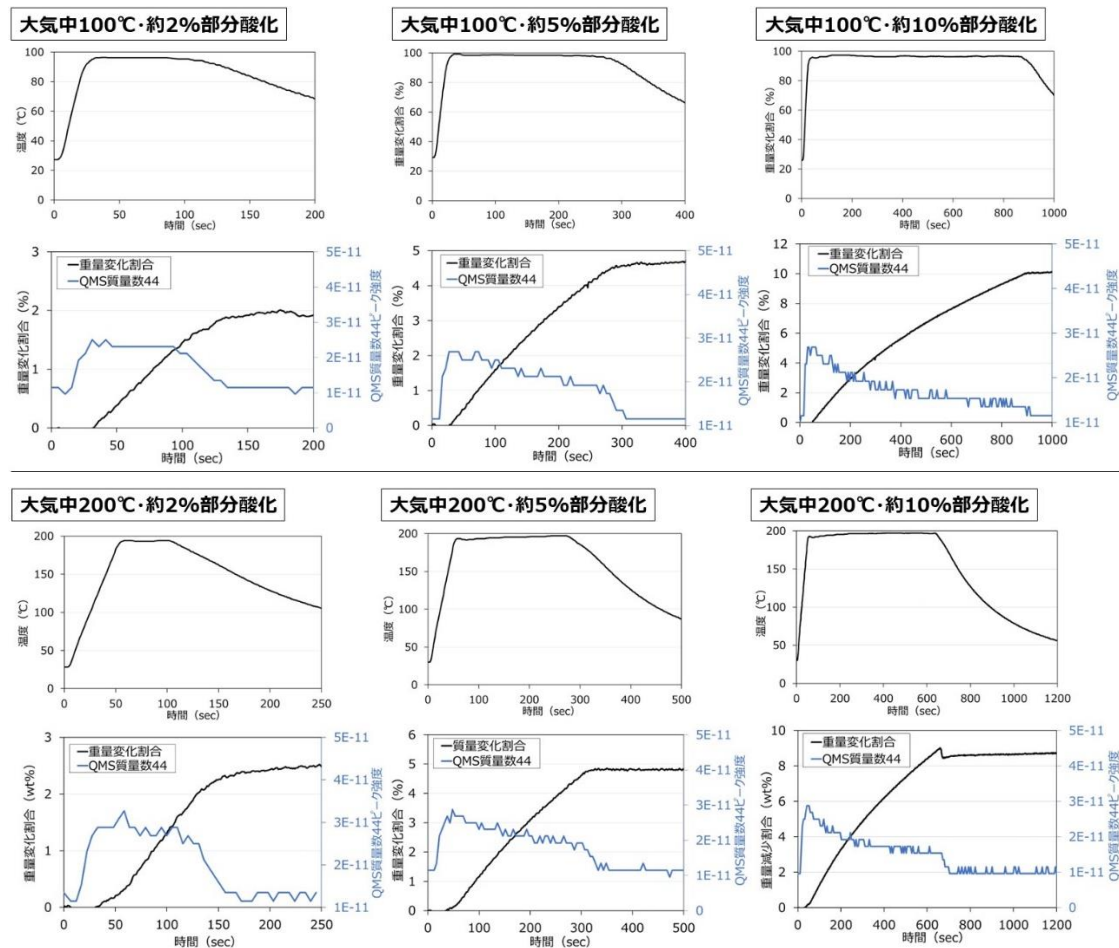


図 3.8 C 被覆後に大気中 100°C/200°C で約 2%、約 5%、約 10%部分酸化させた時の熱処理時間と温度、重量変化割合、QMS 質量数 44 ガスピーク強度の関係

図 3.9 に、C 被覆→大気中 100℃ で約 6%部分酸化させた後の Co-4 wt%Al@C 金属ナノ粒子の TEM 写真と TEM-EDX 分析結果を示す（なお、EDX におけるビーム径は 1 nm であったが、ビームは 1～2 nm 程度広がっていると推測される）。図 3.9 から、C 被覆→部分酸化後においても、C 被覆層は残存しており、C 被覆層とコアの界面付近で O および Al が多く存在し、Al リッチな酸化物相が生成している事が分かった。ただし、酸化物相と金属相の界面は不明瞭で判別できなかった。また、図 3.3（部分酸化前）と図 3.9（部分酸化後）の C 被覆層を比較すると、図 3.3 では C 被覆層の複数の「層」が鮮明に見えているのに対して、図 3.9 においては「層」がやや不鮮明に見える。これは恐らく、図 3.8 に示した通り、部分酸化処理時に、C 被覆層が部分的に分解したためであると思われる。これによって、部分酸化処理時に、酸素が C 被覆層を拡散しやすい状態にあったと考えられる。

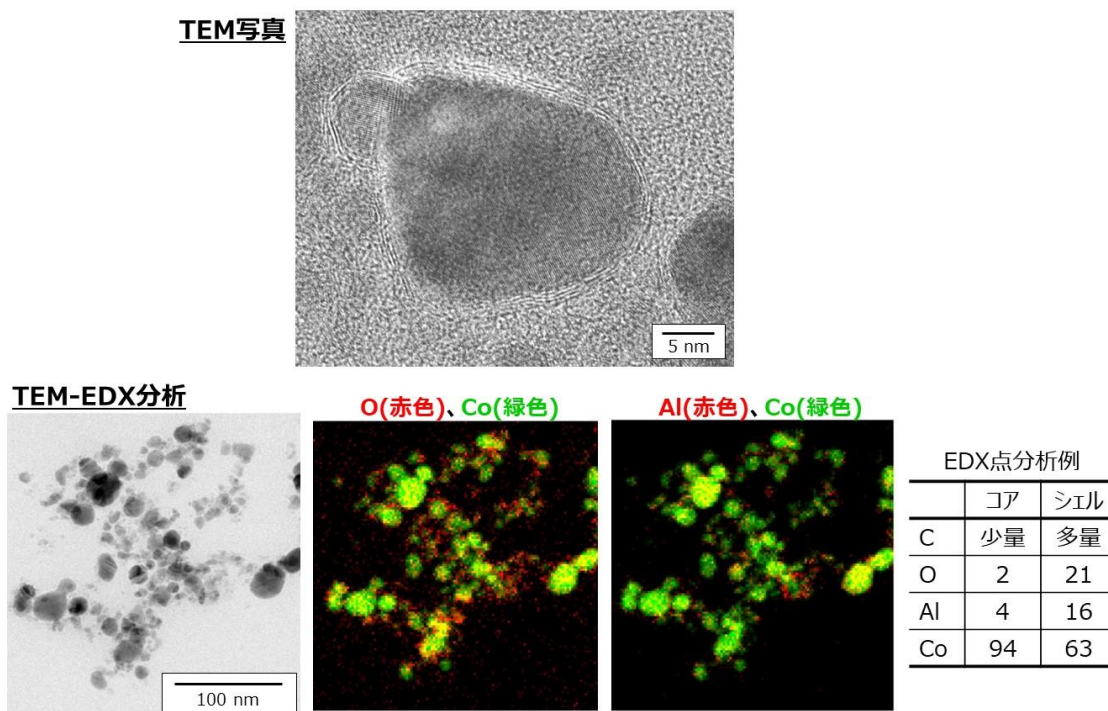


図 3.9 大気中 100℃ で約 6%酸化させた後の Co-4 wt%Al@C 金属ナノ粒子の TEM 写真と TEM-EDX 分析結果

次に、部分酸化量を多くした場合の影響について調査を行った。図 3.10 に、部分酸化量を多くした場合に期待される効果を示す。C 被覆下において、部分酸化量を多くすると、Al リッチな酸化物被覆層の形成が促進され、金属ナノ粒子を高分散化できると期待される。なお、部分酸化を行った後は、Al の他に Co も酸化されるが、その後の H₂ 還元処理によって Co 酸化物は Co に還元される（Al 酸化物は還元されずに酸化物のまま残存する）。ここでは、Co-4 wt%Al に対して、部分酸化量が少ない場合（大気中室温で微量酸化後還元した

場合)と、部分酸化量が多い場合(大気 200℃・約 10%酸化後還元した場合)とで、組織がどう変わるか調査を行った。表 3.1 に、部分酸化量小の場合と部分酸化量大の場合の Co-4 wt%Al@C 金属ナノ粒子の格子定数(部分酸化→C 被覆層分解除去後の格子定数 a 、固溶なしの場合の格子定数 a_0 、格子定数差 $\Delta a=a-a_0$)を示す。なお、Co は *fcc* 相であった。ここで、固溶なしの場合の格子定数は、「H₂ 中 1000℃・1 h 熱処理→大気中 1350℃・3 h 熱処理→H₂ 中 1000℃・1 h 熱処理」後の格子定数を用いた(H₂ 熱処理で C を完全に分解除去、大気中熱処理で固溶 Al を完全に酸化、その後の H₂ 熱処理で Co 酸化物を還元(Al 酸化物は還元されない)、これによって「固溶 Al のない Co」を得た)。Co に Al が固溶すると格子は広がるため(格子定数は大きくなる)、コアシェル型金属ナノ粒子の格子定数 a が、固溶なしの場合の格子定数 a_0 に近いほど(つまり、 $\Delta a=a-a_0$ がゼロに近いほど)、Co に固溶する Al 量が少ない可能性が高い。表 3.1 から、部分酸化量小の場合は $\Delta a=0.0085 \text{ \AA}$ であったのに対し、部分酸化量大の場合は $\Delta a=0.0033 \text{ \AA}$ と低減している事が分かった。すなわち、部分酸化量を多くする事によって固溶 Al の吐き出しが促進されることが分かった。

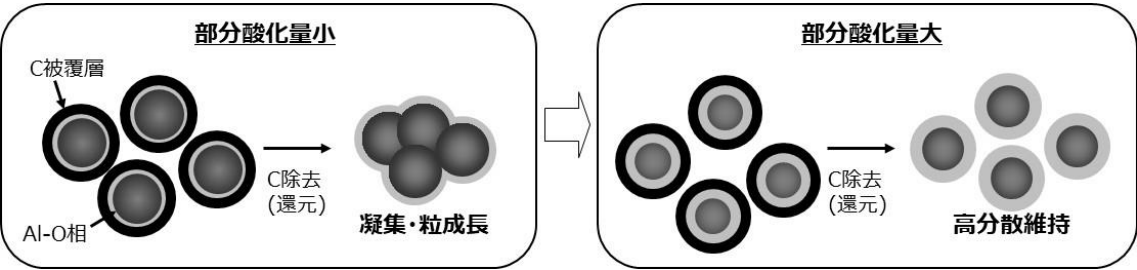


図 3.10 部分酸化量を多くした場合に期待される効果

表 3.1 部分酸化量小の場合と部分酸化量大の場合のコアシェル型 Co-4 wt%Al@C 金属ナノ粒子の格子定数(部分酸化→C 被覆層分解除去後の格子定数 a 、固溶なしの場合の格子定数 a_0 、格子定数差 $\Delta a=a-a_0$)²⁵⁹⁾

| | 部分酸化量小 (大気 RT・微量酸化後還元) | 部分酸化量大 (大気 200℃・約 10%酸化後還元) |
|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 部分酸化→C 被覆層分解除去後の格子定数 a | 3.5536 \AA | 3.5484 \AA |
| 固溶なしの場合の格子定数 a_0 | 3.5451 \pm 0.0004 \AA | |
| 格子定数差 $\Delta a=a-a_0$ | +0.0085 \AA | +0.0033 \AA |

もう少し詳細に、部分酸化量を約 2%、約 5%、約 10%と変えた時の格子定数変化を図 3.11 に示す。図 3.11 には、固溶なし、部分酸化なし、部分酸化量約 2%、約 5%、約 10%の

時の格子定数を示している。部分酸化なし、部分酸化量約 2%、約 5%、約 10%の時の格子定数は、残存 C の固溶の影響を除去するために（固溶 Al 量を正確に調査するために）、いずれも表 3.1 とは異なり（後述の表 3.2、表 3.3 と異なる）、 H_2 中 $1000^{\circ}C \cdot 1.5 h$ 熱処理を行った後の格子定数を示している。なお、部分酸化なしの場合における推定固溶 Al 割合（CoAl に対する固溶 Al の割合）は約 1.8 wt%であった。図 3.11 から、部分酸化量 2%~5%の時、固溶 Al 量は大きく減少するが、固溶 Al は完全にはなくなっていない事が分かった。また、部分酸化量約 10%にしても部分酸化量約 5%の時と比べて、固溶 Al 量はほぼ同じである事が分かった。以上の事から、部分酸化処理時においては、Al の酸化と Co の酸化の両方が起こり、部分酸化量約 5%以上においては Al の酸化が律速となっている事が分かった。図 3.12 には、Co-4 wt%Al@C 金属ナノ粒子の部分酸化なし、部分酸化量約 2%、約 5%、約 10%の時の H_2 中熱処理時の重量減少・生成ガス QMS 分析結果を示す。部分酸化なしの場合は、 $604^{\circ}C$ で C 被覆層分解に伴う CH_4 ガスの発生、および重量減少が確認された。また、部分酸化量を約 2%、約 5%、約 10%と増やした場合においても、 $602 \sim 606^{\circ}C$ で C 被覆層分解に伴う CH_4 ガスが発生しており、部分酸化処理後に C 被覆層は残存していた事を裏付ける結果が得られた。なお、部分酸化量を約 2%、約 5%、約 10%と増やした場合においては、C 被覆層の分解温度よりも低温側の約 $250^{\circ}C$ 、 $330 \sim 396^{\circ}C$ において、それぞれ Co 酸化物の還元に伴う H_2O ガスの発生が確認された。恐らく、約 $250^{\circ}C$ 、 $330 \sim 396^{\circ}C$ の還元は、CoO 相関係あるいは Co_3O_4 相関係のいずれかの還元であると推測される。いずれにせよ、 H_2 熱処理時には、Co の還元が起こった後に C の分解が起こる事が分かり、これによって、Co 還元時の Co ナノ粒子の凝集・粒成長が効果的に抑制される事が分かった。

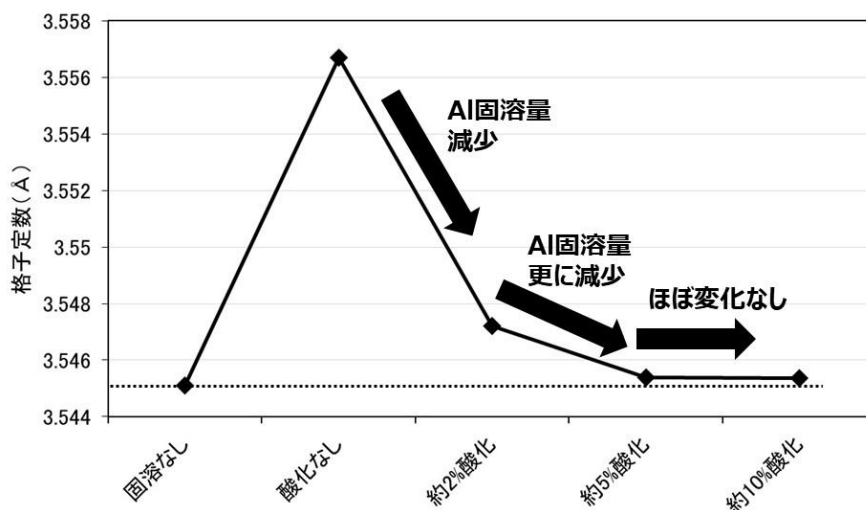


図 3.11 Co-4 wt%Al@C 金属ナノ粒子の固溶なし、部分酸化なし、部分酸化量約 2%、約 5%、約 10%の時の格子定数

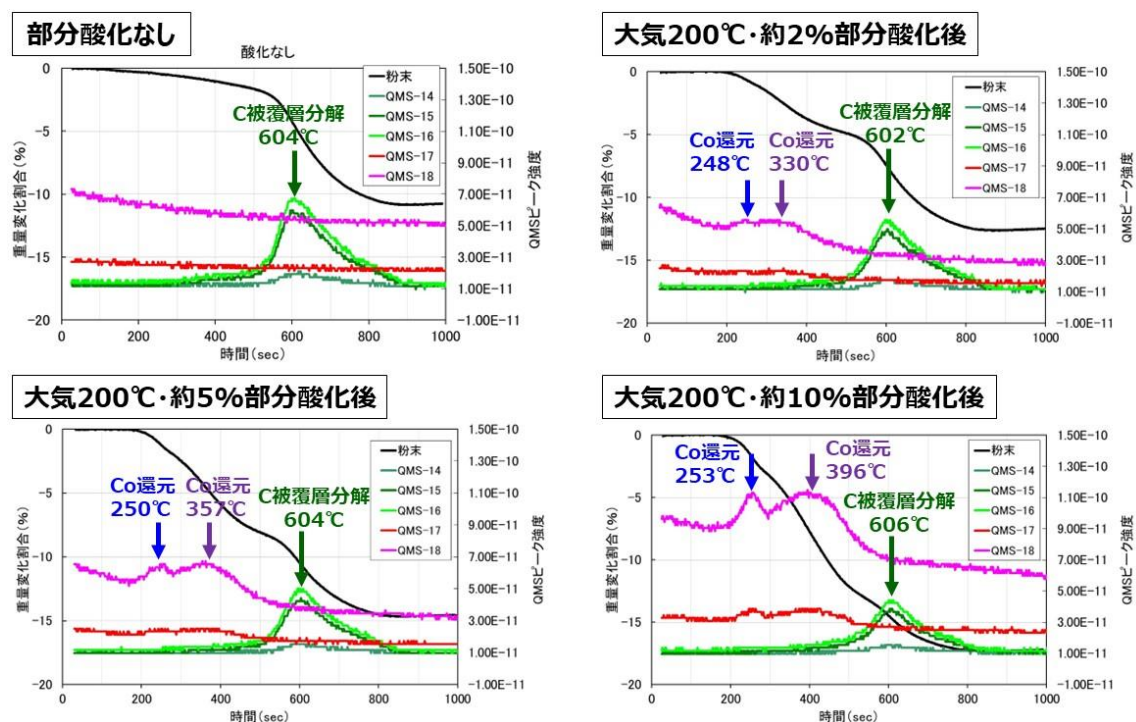


図 3.12 Co-4 wt%Al@C 金属ナノ粒子の部分酸化なし、部分酸化量約 2%、約 5%、約 10% の時の H_2 中熱処理時の重量減少・生成ガス QMS 分析結果

参考までに、FeCoSi 系 (FeCo-4 wt%Si 組成) においても同様に、部分酸化量を変えた時の影響を調査した結果を示す。表 3.2 は、FeCo-4 wt%Si 組成において部分酸化量小の場合と部分酸化量大の場合のコアシェル型金属ナノ粒子の格子定数である。なお、部分酸化量大の場合は、大気中 200°C・8 h で熱処理を行った (この時の部分酸化量は約 19%であった)。FeCo に Si が固溶すると格子は縮むが、部分酸化量小の場合は、格子定数が小さく、Si が多く固溶している事を示唆する結果が得られた。これに対して、部分酸化量大の場合は、格子定数は大きくなり、固溶していた Si が吐き出されたことを示唆する結果が得られた。すなわち、FeCoSi 系においても、部分酸化量を大きくする事によって、固溶 Si の吐き出しが促進される事が分かった。つまり、様々な系において、部分酸化量を大きくする事によって固溶 Si/Al の吐き出しを促進させる事が可能である事が分かった。

表 3.2 部分酸化量小の場合と部分酸化量大の場合のコアシェル型 FeCo-4 wt%Si 金属ナノ粒子の格子定数（部分酸化→C 被覆層分解除去後の格子定数 a 、固溶なしの場合の格子定数 a_0 、格子定数差 $\Delta a = a - a_0$ ）²⁵⁹⁾

| | 部分酸化量小 (大気 RT・微量酸化後還元) | 部分酸化量大 (大気 200°C・約 19%酸化後還元) |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 部分酸化→C 被覆層分解除去後の格子定数 a | 2.8587 Å | 2.8643 Å |
| 固溶なしの場合の格子定数 a_0 | 2.8628 ± 0.0004 Å | |
| 格子定数差 $\Delta a = a - a_0$ | -0.0041 Å | +0.0015 Å |

以上を踏まえ、また、金属の酸化に関する先行研究も参考にして^{247)-254),260)}、部分酸化処理時の挙動を考察する。ここでは、FeAl@C の単純な系における部分酸化を考える。図 3.13 に、想定される部分酸化メカニズムの模式図を示す。FeAl 合金粒子内部においては、Fe、Al が合金粒子/酸化物被覆層界面に向かって外方拡散し、界面において酸化が起こる（Fe→Fe²⁺、Al→Al³⁺：なお、Fe は Fe³⁺への酸化も起こるが、ここでは一旦 Fe²⁺への酸化のみを考える）。酸化物被覆層においては、酸化された Fe²⁺イオン、Al³⁺イオンが酸化物被覆層/C 被覆層界面に向かって外方拡散する。一方で、酸素は、O₂分子として C 被覆層を内方拡散し、酸化物被覆層/C 被覆層界面において O²⁻イオンに還元される。その後、O²⁻イオンは、合金粒子/酸化物被覆層界面に向かって内方拡散する。図 3.13 下図は、位置による推定 Al 濃度を示した図である。反応律速の場合は、拡散が素早く進行するため（拡散は律速とまらない）、界面付近での Al 濃度勾配は生じにくい。一方で、拡散律速の場合は、合金粒子/酸化物被覆層界面に向かって Al 濃度勾配が生じ（Al 欠乏層が生成）、Al の代わりに Fe の酸化が起きやすくなる。なお、図 3.13 下図に描かれた Al 濃度勾配は推定曲線であり、モデル（球、円筒、平面等）²⁶¹⁾や反応条件（組成、温度）等によっても変わってくるので注意が必要である。一般に、金属、イオンの拡散は、低温（本研究の部分酸化温度は室温～200°C と比較的低かった）では極めて遅い²⁶²⁾⁻²⁶³⁾。ここで、拡散時の平均拡散距離 \bar{x} は、拡散係数 D 、拡散時間 t を用いて、(3.1)式で簡易的に見積もる事ができる。

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt} \quad (3.1)$$

(3.1)式を変形すると、拡散時間 t 、拡散係数 D は、それぞれ、(3.2)式、(3.3)式で表される。

$$t = \frac{\bar{x}^2}{2D} \quad (3.2)$$

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t} \quad (3.3)$$

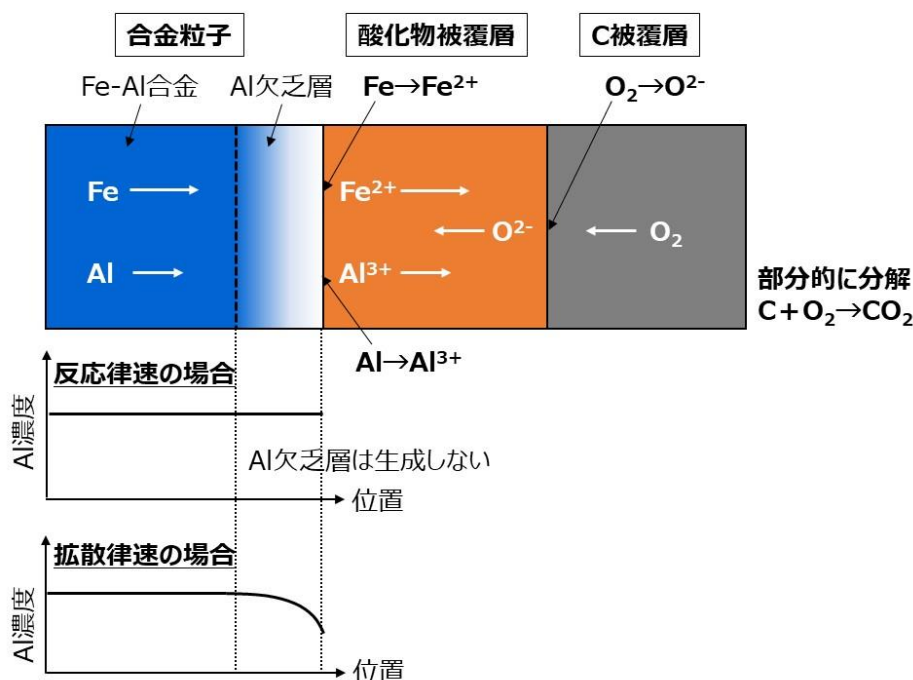


図 3.13 想定される部分酸化メカニズムの模式図

今、FeAl@C 合金粒子の FeAl コア粒径が 10 nm とすると（図 3.3 参照）、コア中心部から FeAl 合金/C 被覆層界面までの距離は 5 nm である。図 3.14 は、5 nm の距離を拡散する際の拡散係数と拡散時間の関係を示した図である。この図から、Al が 5 nm の距離を拡散するためには、拡散係数が約 $2.1 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ の場合は 1 分、拡散係数が約 $3.5 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ の場合は 1 時間、拡散係数が約 $3.5 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ の場合は 100 時間を要する事が分かる。なお、Fe 中の Al の拡散係数については複数の報告がある^{262),264)-269)}。例えば、Fe 中の極微量 Al（濃度勾配がない状態）の拡散係数に関しては、約 900°C～約 1100°C の範囲においての頻度因子 $D_0=5.15 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー $Q=245.8 \text{ kJ/mol}$ が報告されており²⁶²⁾、(3.4)式から 200°C での拡散係数を外挿すると約 $3.8 \times 10^{-31} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。

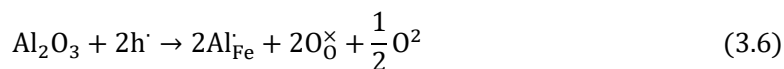
$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (3.4)$$

また、Fe-Al 合金固溶体不規則相における Al の拡散係数に関しては、例えば Al が 9 at% 固溶した場合は 920～1210°C の範囲において、 $D_0=2.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー $Q=44.9 \text{ kcal/mol}$ (=188.0 kJ/mol 相当)が報告されており²⁶⁵⁾、(3.4)式から 200°C での拡散係数を外挿すると約 $4.8 \times 10^{-26} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。Al が 17 at% 固溶した場合は 920～1210°C の範囲において、 $D_0=3.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー $Q=34.0 \text{ kcal/mol}$ (=142.3 kJ/mol 相当)が報告されており²⁶⁵⁾、(3.4)式から 200°C での拡散係数を外挿すると約 $7.0 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。Al が 33 at% 固溶した場合は 1100～1210°C の範囲において、 $D_0=7.3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー $Q=31.0$

kcal/mol (=129.8 kJ/mol 相当)が報告されており²⁶⁵⁾、(3.4)式から 200°C での拡散係数を外挿すると約 $3.4 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。一方で、Al が 33 at% 固溶した場合であっても Fe-Al 合金が規則相を形成する場合は、800~1000°C の範囲において、 $D_0=2.1 \text{ m}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー $Q=69.4 \text{ kcal/mol}$ (=290.5 kJ/mol 相当)が報告されており²⁶⁵⁾、(3.4)式から 200°C での拡散係数を外挿すると約 $1.8 \times 10^{-32} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。更には、Fe に Al をイオン注入した場合の Al の拡散係数に関しては、775~900°C の範囲において、 $D_0=1.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー $Q=3.17 \text{ eV}$ (=305.9 kJ/mol 相当)が報告されており²⁶⁹⁾、(3.4)式から 200°C での拡散係数を外挿すると約 $2.7 \times 10^{-38} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。ただし、Fe に Al をイオン注入した場合の別の文献においては、300~500°C の Al の拡散係数が報告されており²⁶⁸⁾、これらの値から 200°C での拡散係数を推定すると約 $6.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。以上の 7 種類の Al の拡散係数に関して、温度の逆数に対してまとめたグラフを図 3.15 に示す。図 3.15 から分かる様に、Fe-Al 中の Al の拡散係数は、材料の状態（結晶構造、規則化の有無、Al 濃度、欠陥（空孔・転位等）、磁性の有無等）によって大きく異なり、200°C においては $10^{-38} \sim 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ と幅広い値を取る。これに対して、本研究での実際の部分酸化処理においては、例えば FeCo-4 wt%Si 組成の場合は大気中 200°C・8 h で約 19%の部分酸化が進行、Co-4 wt%Al 組成の場合は大気中 200°C・約 10 分で約 10%の部分酸化が進行しており、Al、Si の拡散は比較的短時間で進行したと考えられる（Fe、Co の拡散も同様に短時間で進行したと考えられる）。例えば 8 h で拡散した場合、(3.3)式、図 3.14 より拡散係数は $4.3 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ 相当であり、上記報告値の $10^{-38} \sim 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ の中でも早い拡散係数に相当する。恐らく、本研究の材料はナノサイズの粒子であるため、空孔や転位等の欠陥、あるいは、場合によっては微小な粒界・亜粒界等（図 3.3 からは明瞭な粒界は確認できなかったが）が存在し、それらによって、比較的早い速度で拡散が進行したものと考えられる。なお、酸化反応を考える際、図 3.13 に示す様に、「酸化物被覆層中のイオンの拡散」と、「C 被覆層中の O_2 分子の拡散」も考慮する必要がある。このうち、「C 被覆層中の O_2 分子の拡散」に関しては、前述の通り、部分酸化処理時に C 被覆層が部分的に分解しており O_2 分子が拡散しやすい状態にあったと考えられる。つまり、C 被覆層中の O_2 分子の拡散は律速にならなかったと考えられる。一方で、「酸化物被覆層中のイオンの拡散 (Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 O^{2-})」は、一般的には遅いため、律速となり得る²⁶³⁾。FeO は、p 型酸化物であり、Fe 不足の不定酸化物である。このため、 Fe^{2+} イオンの拡散速度は、 Fe^{2+} イオン空孔濃度に比例して大きくなる。なお、FeO の欠陥生成反応式は、



と記述できる。この FeO に、 Fe^{2+} よりも原子価の大きな Al^{3+} イオンが固溶すると、 Fe^{2+} イオンの一部が Al^{3+} イオンで置換され、



の置換反応が起こる。以上の(3.5)式と(3.6)式から、



の(3.7)式が導かれ、Al 固溶によって Fe^{2+} イオン空孔濃度は増加する事が分かる。つまり、 Fe^{2+} イオンの拡散速度は増加すると考えられる。なお、CoO も、FeO と同様に 2 価の p 型酸化物であるため、上記と同様の挙動を取ると思われる。この様に、 Fe^{2+} イオンの拡散速度は、 Fe^{2+} イオン空孔濃度や固溶 Al の影響等によって変化するが、その拡散速度が Al^{3+} イオンの拡散速度よりも大きいと、FeO が優先的に生成しやすく、逆に、 Al^{3+} イオンの拡散速度の方が大きいと Al_2O_3 が優先的に生成しやすい。なお、実際には、Fe は、FeO だけでなく、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 の酸化物を形成するため、酸化の挙動は極めて複雑となる（同様に、Co も、CoO だけでなく、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 の酸化物を形成する）。また、低温酸化においては、高温酸化（熱によるイオンの拡散で進行）とは異なる酸化機構も提唱されている²⁷⁰⁾。この機構においては、薄い酸化層内を電子がトンネリングし、それによって発生する電界によって金属イオンの移動が促進される。本研究においては、室温～200°C という低温において部分酸化処理を実施しているため、このような低温酸化機構も考慮する必要がある。本研究の Co-4 wt%Al 組成の部分酸化においては、図 3.11、図 3.12 の結果から、Al と Co の両方の酸化が起こっており、且つ、Al はかなりの割合が酸化物として吐き出されていたものの、全ての Al が完全に酸化していたわけではなく、僅かに Co に固溶したまま残存していた。つまり、Al を酸化物相として完全に吐き出すためには、Al の拡散、 Al^{3+} イオンの拡散、 O^{2-} イオンの拡散のいずれか、もしくは複数の、律速となっていたと考えられる。

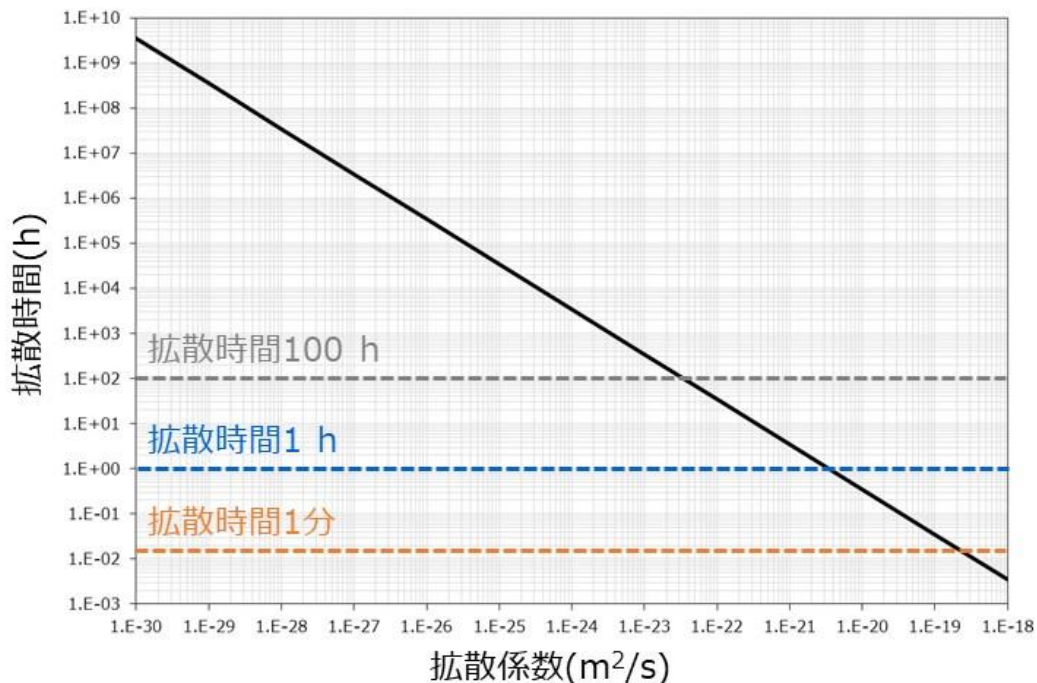


図 3.14 5 nm の距離を拡散する際の拡散係数と拡散時間の関係

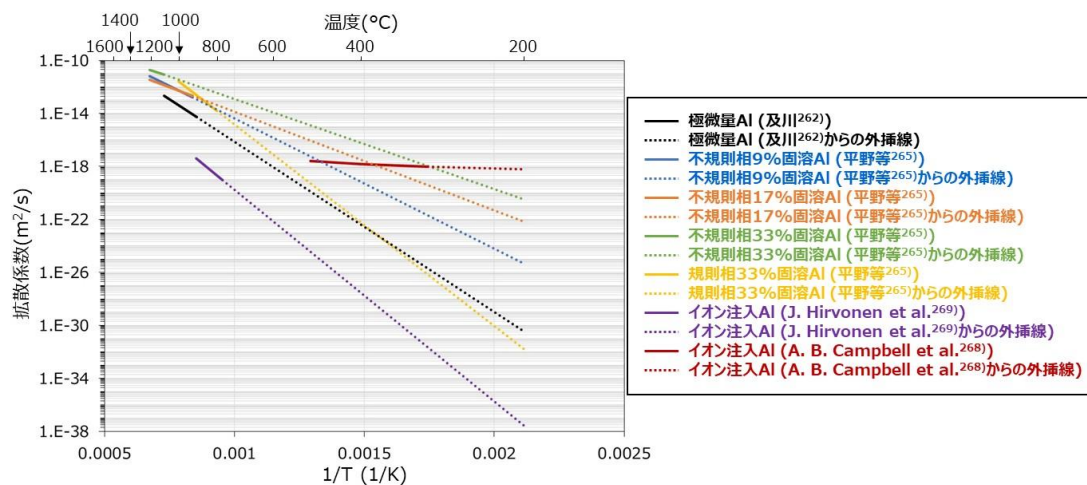
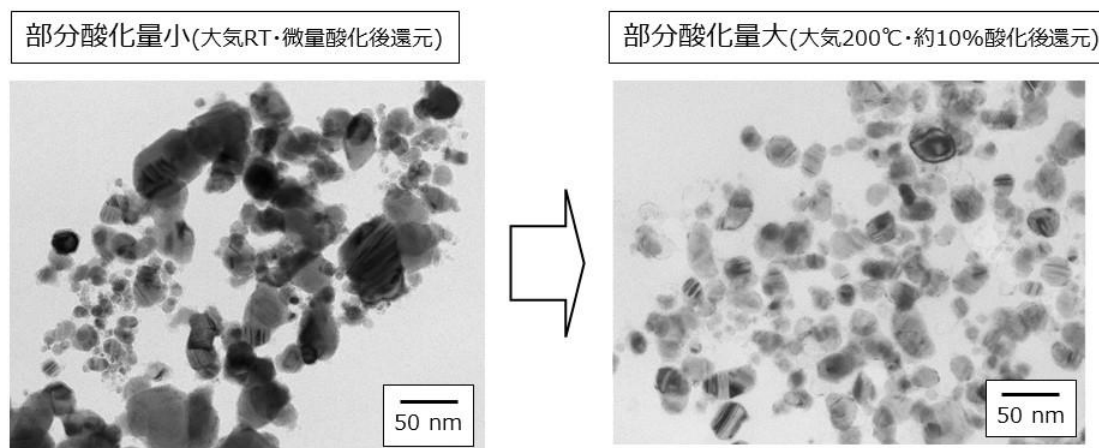


図 3.15 文献から推定した 5 種類の Fe-Al 中の Al の拡散係数を温度の逆数に対してまとめたグラフ

図 3.16 に、部分酸化量が少ない場合（大気中室温で微量酸化後還元した場合）と、部分酸化量が多い場合（大気 200°C ・約 10%酸化後還元した場合）のコアシェル型 Co-4 wt%Al 金属ナノ粒子の TEM 写真と EDX 分析結果を示す（なお、EDX におけるビーム径は 1 nm であったが、ビームは $1\sim 2\text{ nm}$ 程度広がっていると推測される）。部分酸化量小の場合は、金属ナノ粒子の凝集・粒成長が顕著であり、コア部とシェル部の相分離があまり進行していない事が分かった。酸素量に関してはコア部よりもシェル部が多かったが、Al 量に関してはコア部とシェル部とではそれ程大きな差がなかった（Al/Co 割合としてはシェル部の方がやや大きかったが）。これは、Al の酸化がそれ程進行しなかった事を示している。そしてそれによって金属ナノ粒子の凝集・粒成長が起こりやすい状態にあったと考えられる。これに対して、部分酸化量大の場合は、金属ナノ粒子の凝集・粒成長は大幅に抑制されている事が分かった。酸素量に関しては、コア部ではほぼ検出されず、シェル部で多く検出され、金属/酸化物の相分離が進行している事が分かった。また、Al 量に関しても、コア部とシェル部とで大きな差があり、シェル部で顕著に Al リッチ組成となっている事が分かった。以上の事から、部分酸化量を多くすると、Al の酸化および金属/酸化物の相分離が促進され、これによって、金属ナノ粒子の高分散・均質粒径を実現できたと考えられる。

TEM分析



EDX分析

| | コア | シェル |
|----|----|-----|
| O | 2 | 22 |
| Al | 4 | 5 |
| Co | 94 | 73 |

単位は全てat%

| | コア | シェル |
|----|----|-----|
| O | ~0 | 27 |
| Al | 2 | 15 |
| Co | 98 | 58 |

図 3.16 部分酸化量小の場合と部分酸化量大の場合のコアシェル型 Co-4 wt%Al 金属ナノ粒子の TEM 写真と EDX 分析結果²⁵⁹⁾

I I. 組成制御 (Al 量制御)

固溶 Al が完全に吐き出され Al 酸化物に変化する場合、Al 量を多くすると Al 酸化物量が多くなるため、金属ナノ粒子の凝集・粒成長抑制に効果的と考えられる。ここでは、FeCo に対して Al 量 (Al/(Fe+Co)割合) を 5 wt% から 10 wt% に増やした場合の効果を検証した。図 3.17 に、FeCo-5 wt%Al、FeCo-10 wt%Al の H₂ 熱処理温度と平均結晶粒径との関係を示す。図 3.17 から、同じ熱処理温度で比較すると、Al 量を増やす事によって、平均結晶粒径は低減する事が分かった。これは Al 量を増やす事によって、吐き出される Al 酸化物の量が多くなり、金属ナノ粒子の凝集・粒成長が効果的に抑制されたためと思われる。なお、平均結晶粒径が同じでも粒子の均質性は大きく異なる。図 3.18 に、平均結晶粒径を 24 nm と同じにした場合の FeCo-5 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子と FeCo-10 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子の TEM 写真を示す。なお、FeCo-5 wt%Al では、平均結晶粒径 24 nm にするためには 650°C の熱処理が必要だったのに対し、FeCo-10 wt%Al では 900°C の熱処理が必要だった。一般に熱処理温度が高くなるほど粒子の凝集・粒成長は促進され、不均質な粒度分布となりやすいが、FeCo-10 wt%Al では熱処理温度が高いにも関わらず、均質な粒径を実現できている事が分かった。吐き出される Al 酸化物の量が多くなる事によって、金属ナノ粒子の凝集・粒成長を極めて効果的に抑制できたものと考えられる。

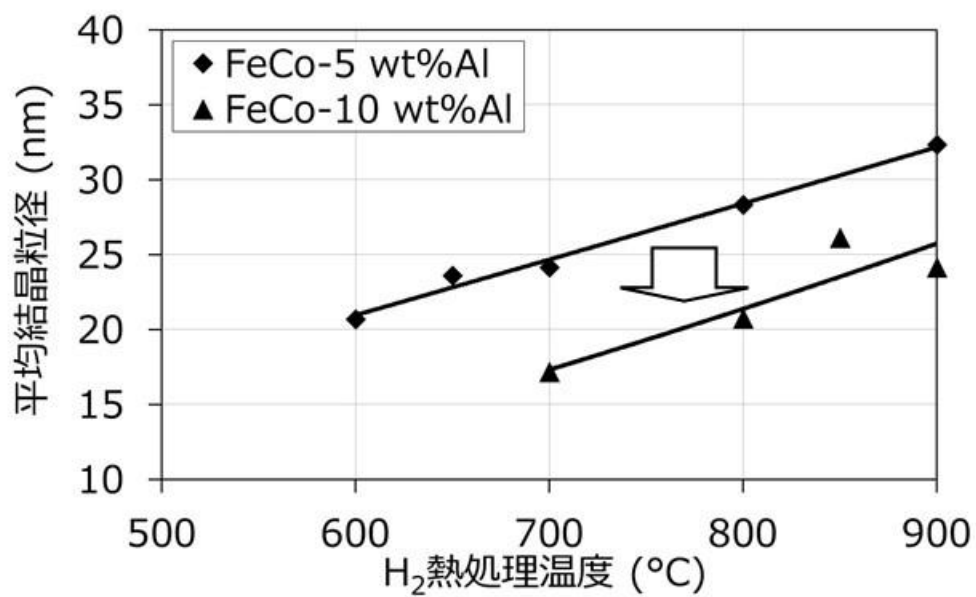


図 3.17 FeCo-5 wt%Al、FeCo-10 wt%Al のコアシェル型金属ナノ粒子の H₂ 熱処理温度と平均結晶粒径との関係 ²⁵⁹⁾

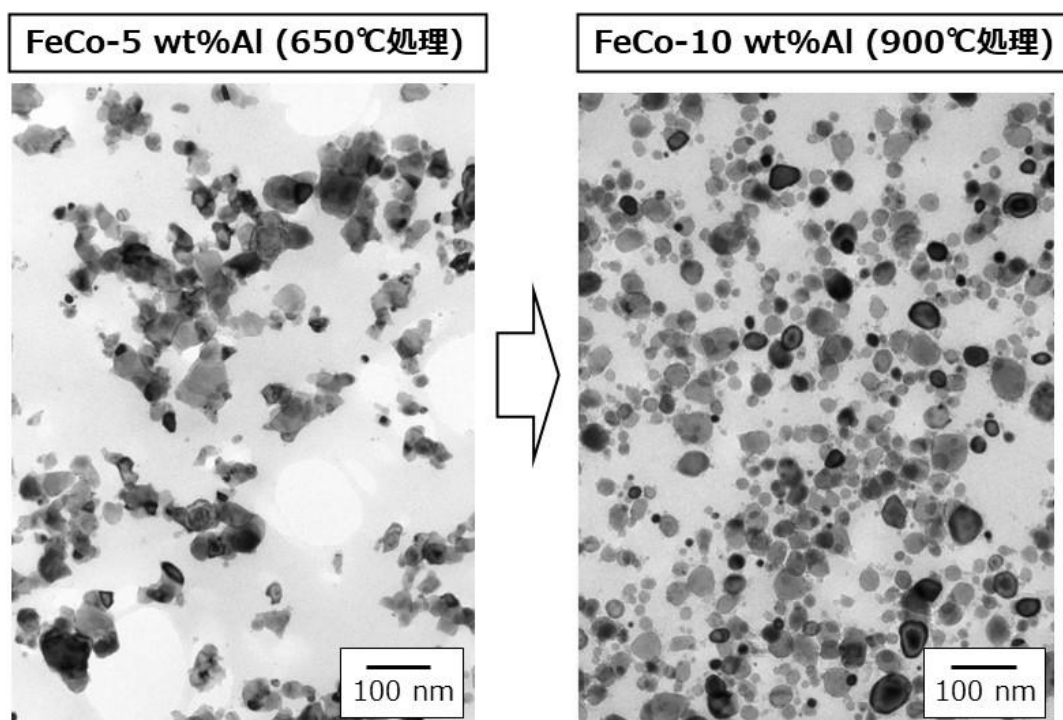


図 3.18 650°C で H₂ 熱処理を施した FeCo-5 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子（平均結晶粒径 24 nm）と、900°C で H₂ 熱処理を施した FeCo-10 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子（平均結晶粒径 24 nm）の TEM 写真 ²⁵⁹⁾

以上の結果から、Al 量の制御、および、Al 量に応じて H₂ 熱処理条件を制御する事によって、各種結晶粒径の均質なコアシェル型金属ナノ粒子を合成できる事が分かった。図 3.19 には、粒径が大きい場合の例として、平均結晶粒径 31 nm の FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子の TEM 写真と EDX 分析結果を示すが（なお、EDX におけるビーム径は 1 nm であったが、ビームは 1~2 nm 程度広がっていると推測される）、結晶粒径を大きくしても、均質なコアシェル型ナノ粒子ができていた事が分かった。

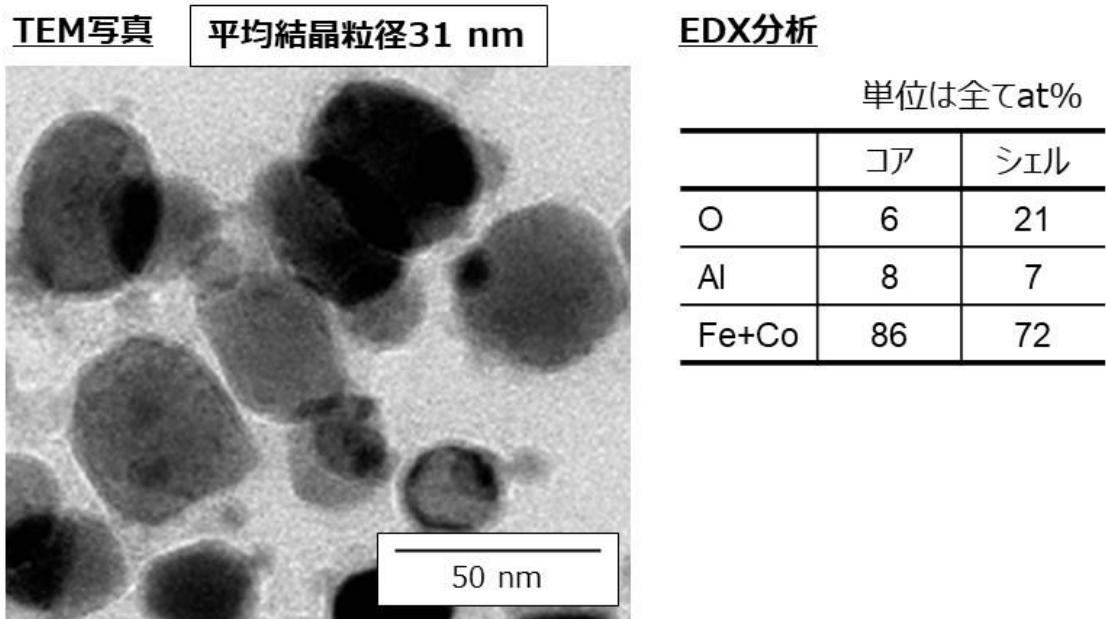


図 3.19 平均結晶粒径 31 nm の FeCoAl コアシェル型金属ナノ粒子の TEM 写真と EDX 分析結果²⁵⁷⁾

I I I . 組成制御 (FeCoAl への Si 添加)

鉄鋼材料では FeCrAlTi 合金への Si 添加によって、Al の内部酸化が抑制され、Al の外部酸化が促進され、均質な Al 酸化被膜ができやすい事が報告されている²⁷¹⁾⁻²⁷³⁾。本研究では、この現象を利用して、FeCoAl に Si を添加する事によって Al の酸化を促進させる事を狙った。表 3.3 に、FeCo-10 wt%Al、FeCo-6 wt%Al-3 wt%Si のコアシェル型金属ナノ粒子の格子定数（部分酸化→C 被覆層分解除去後の格子定数 a 、固溶なしの場合の格子定数 a_0 、格子定数差 $\Delta a = a - a_0$ ）を示す。表 3.3 から、FeCo-10 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子の Δa に対して、FeCo-6 wt%Al-3 wt%Si コアシェル型金属ナノ粒子の Δa は、非常に小さく（ゼロに近く）、FeCo に固溶している元素は少ない事を示唆する結果が得られた。図 3.20 には、FeCo-10 wt%Al、FeCo-6 wt%Al-3 wt%Si のコアシェル型金属ナノ粒子の TEM 写真と EDX 元素マッピングを示す。EDX 元素マッピングでは、各元素の色を重ね合わせている。O（赤色）と Fe（緑色）のマッピングでは、FeCo-10 wt%Al においてはコア部がやや黄緑色をしており、コア部にも酸素が含まれている事を示唆する結果が得られた。これに対して、

FeCo-6 wt%Al-3 wt%Si においては、コア部が緑色、シェル部が赤色と明確に色が分かれており、金属/酸化物の相分離が進行している事が分かった。同様に、Al（赤色）と Fe（緑色）のマッピングでは、FeCo-10 wt%Al においてはコア部がやや黄緑色をしており、コア部にも Al が含まれている事を示唆する結果が得られた。これに対して、FeCo-6 wt%Al-3 wt%Si においては、コア部が緑色、シェル部が赤色と明確に色が分かれており、Al がシェル部に濃縮されている事が分かった。以上の事から、FeCo-10 wt%Al から FeCo-6 wt%Al-3 wt%Si に変えると、Al の酸化、および、金属/酸化物の相分離が促進されることが分かった。

表 3.3 FeCo-10 wt%Al、FeCo-6 wt%Al-3 wt%Si のコアシェル型金属ナノ粒子の格子定数
（部分酸化→C 被覆層分解除去後の格子定数 a 、固溶なしの場合の格子定数 a_0 、格子定数差 $\Delta a = a - a_0$ ）²⁵⁹⁾

| | FeCo-10 wt%Al | FeCo-6 wt%Al-3 wt%Si |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 部分酸化→C 被覆層分解除去後の格子定数 a | 2.8680 Å | 2.8591 Å |
| 固溶なしの場合の格子定数 a_0 | 2.8638 ± 0.0004 Å | 2.8590 ± 0.0001 Å |
| 格子定数差 $\Delta a = a - a_0$ | +0.0042 Å | +0.0001 Å |

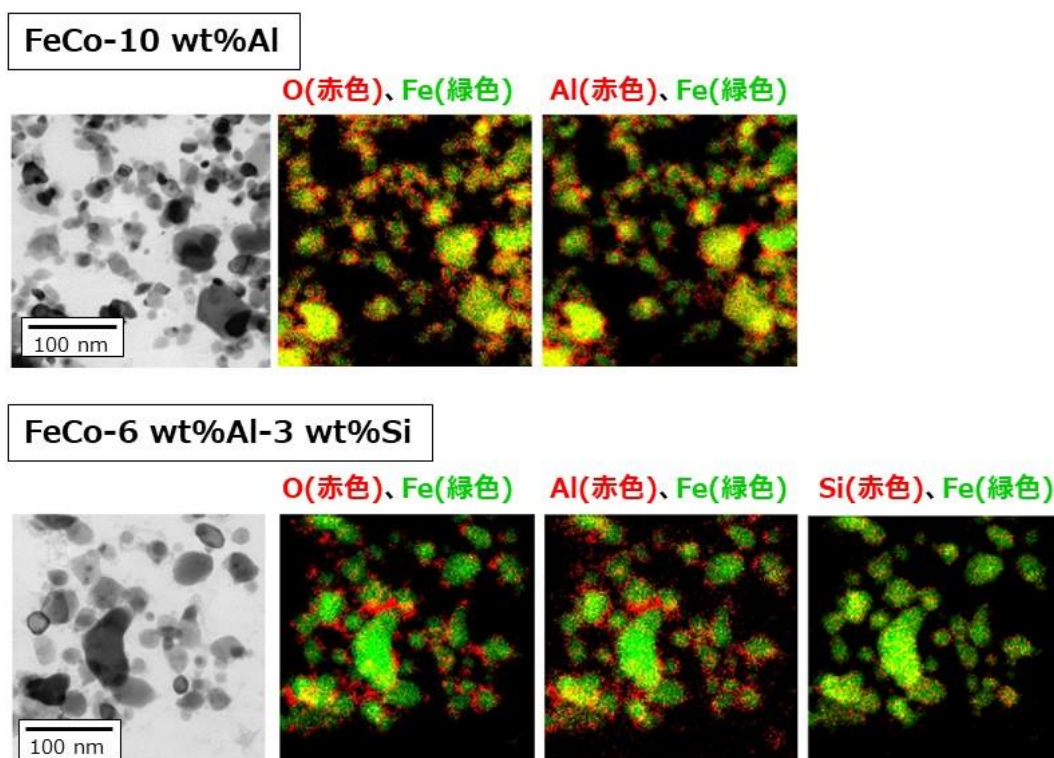


図 3.20 FeCo-10 wt%Al、FeCo-6 wt%Al-3 wt%Si のコアシェル型金属ナノ粒子の TEM 写真と EDX 元素マッピング²⁵⁹⁾

3. 5 コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の磁気特性

図 3.21 に FeCo-5 wt%Al 組成で平均結晶粒径 18 nm のコアシェル型金属ナノ粒子の静磁気特性を示す。なお、図 3.21 は、室温・大気中で測定を行った。図 3.21 から、ナノサイズにもかかわらず、質量飽和磁化は 193 emu/g と大きい事が分かった。これは、コアシェル化によって金属ナノ粒子の酸化を十分に抑制できたためである。また、ナノサイズ化を反映して、保磁力は 944 Oe と非常に大きい値を有する事が分かった（本研究での目標保磁力 900 Oe 以上を達成）。

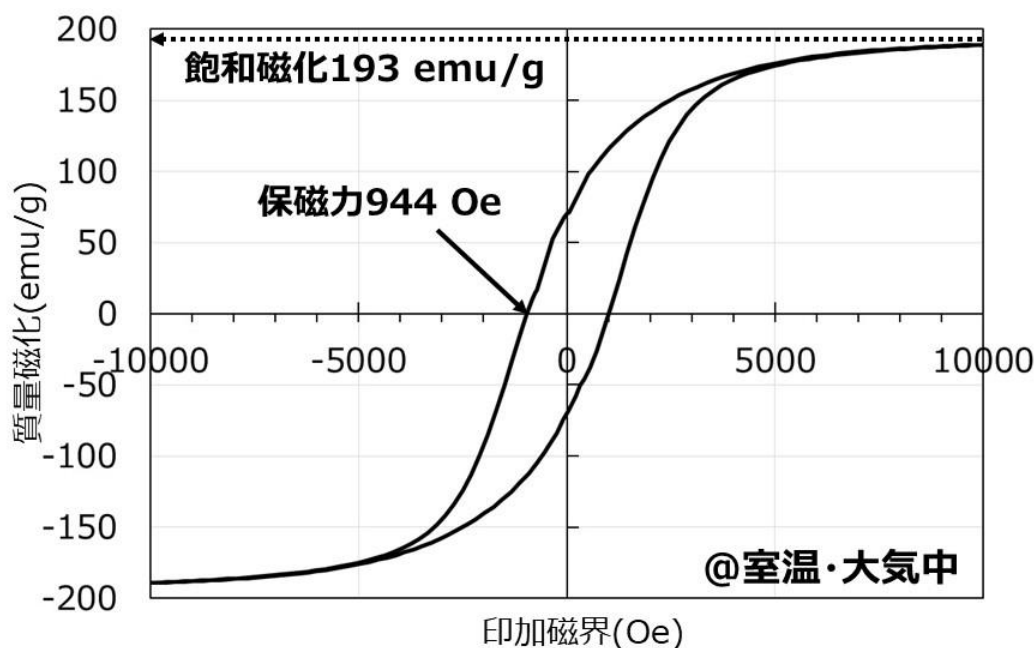


図 3.21 FeCo-5wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子（平均結晶粒径 18 nm）の静磁気特性（室温・大気中測定）²⁵⁶⁾

図 3.22 に FeCo-5 wt%Al 組成で平均結晶粒径 18 nm のコアシェル型金属ナノ粒子を樹脂とともに室温で一軸プレス成型して合成したバルク材料の写真と静磁気特性を示す。一般に、金属ナノ粒子をバルクプロセスに曝すと酸化しやすいが、静磁気特性から、コアシェル型ナノ粒子の質量飽和磁化（193 emu/g）はバルク化プロセス前後で変化なく、酸化を抑制できている事が分かった。つまり、本研究のコアシェル型金属ナノ粒子は、耐酸化性が高く、バルクプロセスに曝しても安定である事が明らかとなった。また、体積飽和磁化は 0.68 T であり、既存の六方晶フェライトの飽和磁化（0.2～0.5 T）を超える飽和磁化を実現できている事が分かった。

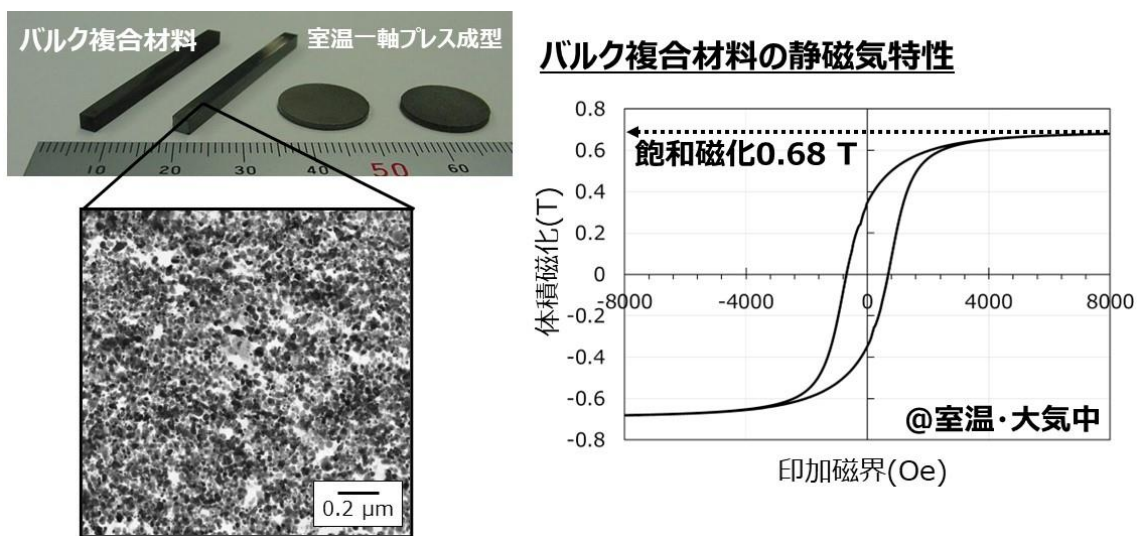


図 3.22 FeCo-5 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子（平均結晶粒径 18 nm）を樹脂とともに室温で一軸プレス成型して合成したバルク材料の写真と静磁気特性（室温・大気中測定）

次に、コアシェル型金属ナノ粒子の粒径と保磁力の関係を調査した。コアシェル型金属ナノ粒子の粒径は、C 被覆層分解除去のための H_2 雰囲気熱処理温度によって主に制御を行った（図 3.17 の通り、熱処理温度を高温にするほど、粒径は増加する）。なお、均質な粒子を得るためには、前述の通り、部分酸化量を多くしたり、Al 量を多くしたりして組織制御を行った。図 3.23 に、本章で合成した FeCo-Al 系、Co-Al 系コアシェル型金属ナノ粒子からなるバルク材料の結晶粒径と保磁力の関係を示す。なお、図 3.23 のバルク材料は、測定のためコアシェル型金属ナノ粒子粉末を樹脂で固めたものであり、そのためコアシェル型金属ナノ粒子の充填率は低く、バルク材料の飽和磁化としては 0.03-0.08 T 程度である。また、図中の青矢印の 4 つのデータは C 被覆層を分解除去していないサンプルのデータである（参考データとして載せている）。FeCo-Al 系においては C 被覆層を分解除去するための H_2 雰囲気熱処理を行うと粒成長が進行し、粒径 15 nm 以上となり、粒径 15 nm 以下のコアシェル型金属ナノ粒子を合成する事はできなかった（図中の FeCo-Al 系の青矢印のデータは、C 被覆層を分解除去していないサンプルのデータである）。一方で、Co-Al 系においては、C 被覆層を分解除去するための H_2 雰囲気熱処理を行っても粒成長が比較的進行しにくく、粒径 15 nm 以下のコアシェル型金属ナノ粒子を合成する事も可能だった（図中の Co-Al 系の青矢印のデータは、C 被覆層を分解除去していないサンプルのデータとして参考までに載せている）。本研究の Co-Al 系粒子は *fcc* 相であり、*bcc* 相の FeCo-Al 系粒子と比べて拡散が遅く熱処理時に粒成長しにくかったのだと思われる。図 3.23 から、FeCo-Al 系、Co-Al 系ともに、結晶粒径が約 15 nm 付近で保磁力は最大値を取る事が分かった。これは、第 2 章の図 2.5 の定性的な挙動と一致している（粒径が低減すると、単磁区粒径に

近付くにつれて保磁力は増加し、その後更に粒径が小さくなると熱揺らぎの影響で超常磁性化し保磁力は減少に転じる)。また、同一結晶粒径で比較すると、Co-Al 系よりも FeCo-Al 系の方が保磁力は大きい事が分かった (FeCo-Al 系での最大保磁力は 944 Oe と非常に大きい値であった)。以上、まとめると、酸化物層で被覆したコアシェル型金属ナノ粒子を合成する事によって、金属ナノ粒子を酸化させずに安定に保持する事ができ、結果として大きい保磁力を得る事ができた。

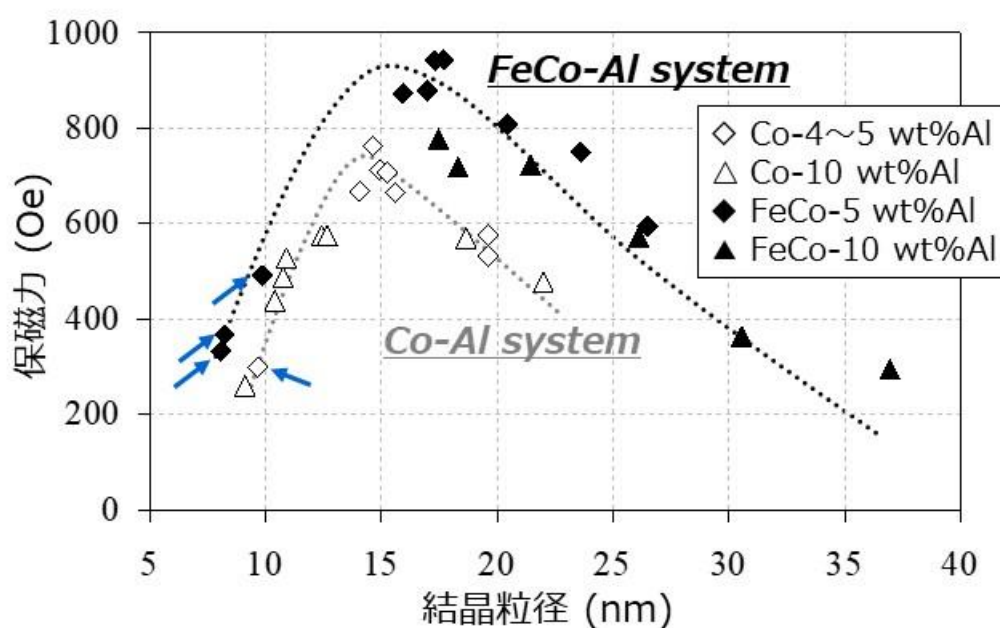


図 3.23 FeCo-Al 系、Co-Al 系コアシェル型金属ナノ粒子からなるバルク材料の結晶粒径と保磁力の関係 (コアシェル型金属ナノ粒子の充填率が小さい場合 (バルク材料の飽和磁化としては 0.03-0.08 T であった)。なお、図中の青矢印の 4 つのデータは C 被覆層を分解除去していないサンプルのデータである) ²⁵⁷⁾⁻²⁵⁸⁾

次に、コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の高周波磁気特性について調査を行った。なお、金属粒子をナノサイズ化させ異方性磁界を向上すると、強磁性共鳴周波数が高くなるため高周波応答が可能となるが、金属ナノ粒子の凝集・粒成長が起これば、実効的な粒径が大きくなるため、異方性磁界が低下する。また粒度分布がブロードとなると強磁性共鳴周波数もブロードとなる。そのため、強磁性共鳴をシャープで且つ、高周波側で起こすためには、金属ナノ粒子の凝集・粒成長を抑制し、分散性を向上する事が必要となる。3.4 の I. では、部分酸化条件を制御する事によって、金属ナノ粒子の凝集・粒成長を抑制できる事を示したが、これによって高周波磁気特性がどう変わるのかを調査した。図 3.24 に、「部分酸化量小」と「部分酸化量大」の 2 種類の Co-4 wt%Al 金属ナノ粒子を用いた複

合材料の高周波磁気特性を示す。図 3.24 から、部分酸化量を大きくすると、強磁性共鳴に起因する透磁率実部 (μ') の隆起箇所 (図 3.24 に矢印で図示) が高周波化している事が分かった。これは、部分酸化量を多くして磁性金属ナノ粒子の凝集・粒成長が抑制されたためと考えられる。また、強磁性共鳴に起因する吸収特性として、透磁率虚部 (μ'') の立ち上がりがややシャープになっている事も分かった (「部分酸化量小」の場合は、2 GHz 付近と 9 GHz 付近の 2 つのピークが重なった μ'' 特性を示しているのに対して、「部分酸化量大」の場合は、9 GHz 付近の 1 つのピークだけの μ'' 特性である)。以上まとめると、部分酸化量を大きくすると、磁性金属ナノ粒子の凝集・粒成長が抑制されるとともに、分散性が向上し、それらによって、強磁性共鳴周波数が高周波化し、且つ、強磁性共鳴はシャープな吸収特性を示す事が分かった。その結果として、高周波での磁気損失 (μ'') を大幅に低減できる事が分かった (図 3.24 から、例えば 1 GHz での μ'' は、部分酸化量大においてほぼ 0 となる事が分かった)。同様に、図 3.25 に、「部分酸化量小」と「部分酸化量大」の 2 種類の FeCo-4 wt%Si 金属ナノ粒子を用いた複合材料の高周波磁気特性を示す。図 3.25 から、図 3.24 の Co-4 wt%Al の場合と同様に、部分酸化量を大きくすると、強磁性共鳴周波数が高周波化し、且つ、強磁性共鳴はシャープな吸収特性を示す事が分かった。

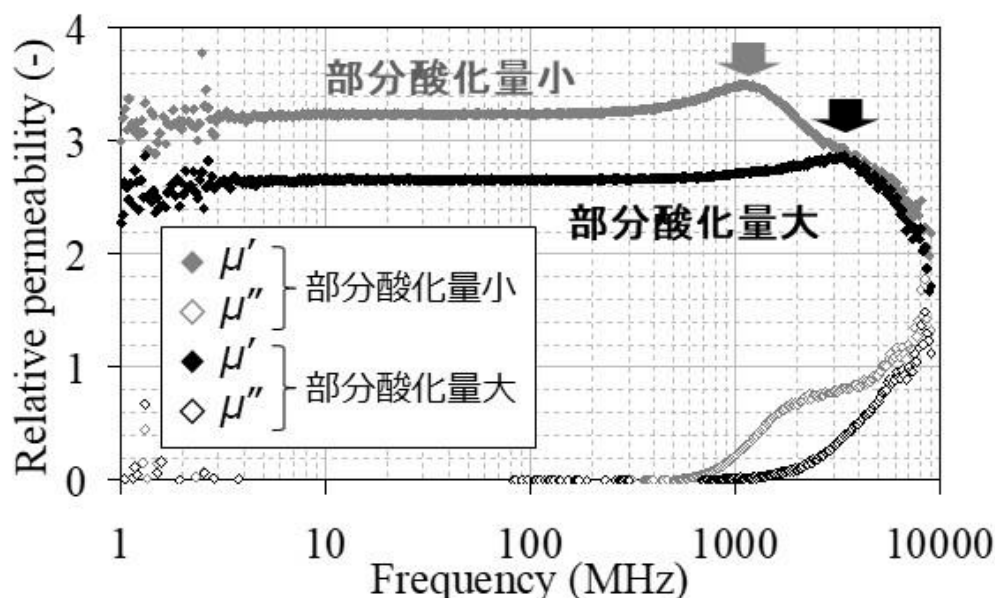


図 3.24 「部分酸化量小」と「部分酸化量大」の 2 種類の Co-4 wt%Al 金属ナノ粒子を用いた複合材料の高周波磁気特性²⁵⁹⁾

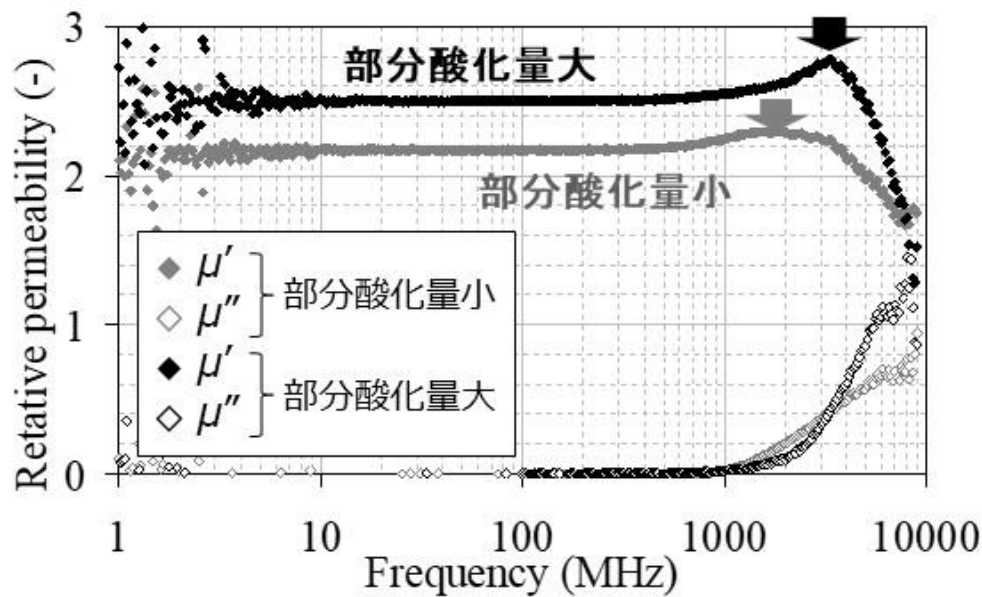
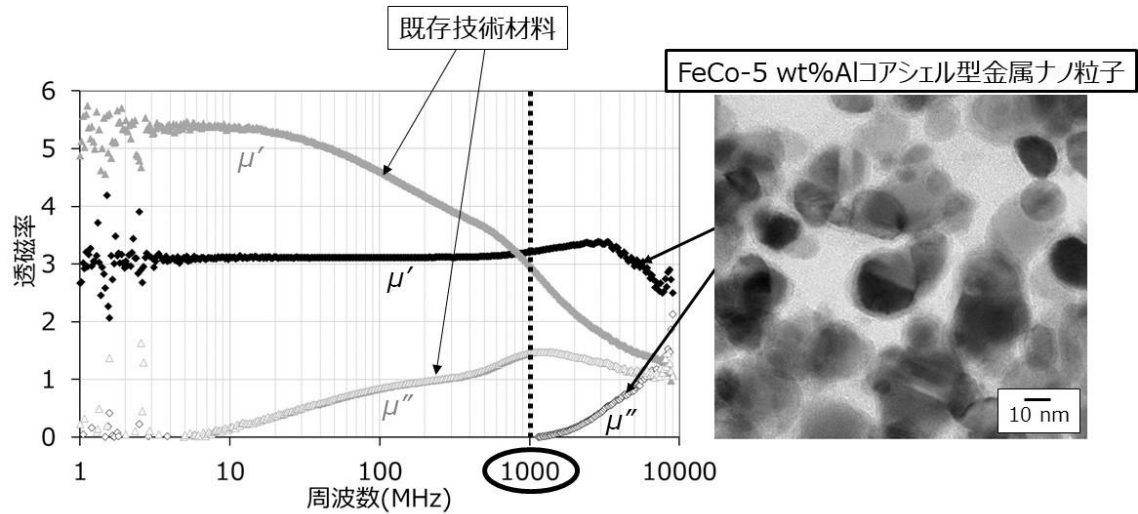


図 3.25 「部分酸化量小」と「部分酸化量大」の2種類の FeCo-4 wt%Si 金属ナノ粒子を用いた複合材料の高周波磁気特性²⁵⁹⁾

図 3.26 に、平均結晶粒径 18 nm で最大保磁力 944 Oe が得られた FeCo-5 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子を用いたバルク材料の高周波磁気特性を示す。図 3.26 には、本研究で合成した FeCo-5 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子からなる材料と既存技術で合成した FeCo ナノ粒子からなる材料の高周波磁気特性を示す。本研究の材料は、プラズマスプレー法をベースに C 被覆下での部分酸化法を組み合わせた方法で FeCo-5 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子を合成した後、樹脂とともに成型した材料である。一方、既存技術の材料は、プラズマスプレー法によって、C 被覆なしで FeCo ナノ粒子を直接合成した後、樹脂とともに成型した材料である。図 3.26 から、既存技術で合成した材料は、低周波から透磁率実部 (μ') は低下し、透磁率虚部 (μ'') は増加する事が分かった。1 GHz では透磁率 3.0 あったが、損失係数は 49% と非常に大きい事が分かった。これに対して、本研究の複合材料は、高周波まで μ' は一定の値を保ち、 μ'' も高周波までゼロであった。1 GHz では透磁率 3.2、損失係数ほぼ 0% の極めて優れた特性（高透磁率と低損失）を有する事が分かった。これは、ナノサイズ化する事によって、異方性磁界を向上できたためであり（ナノサイズ化すると異方性磁界が向上し、これによって保磁力も向上する）、図 2.3 の計算結果と同等の特性が得られる事が分かった。なお、既存技術の材料に関しては、図 3.27 に実験結果と計算結果の比較を行った。図 3.27(1)には、図 3.26 の既存技術材料の結果と同じグラフを載せてある。図 3.27(2)、(3)、(4)には、(2.9)式を用いて、 $I_s=0.98$ T、 $H_k=1.5$ kOe、 $d=1$ mm を共通パラメータとして、① $\alpha=0.05$ 、 $\rho=100$ $\Omega\cdot\text{cm}$ の場合、② $\alpha=0.05$ 、 $\rho=0.1$ $\Omega\cdot\text{cm}$ の場合、③ $\alpha=0.7$ 、 $\rho=100$

$\Omega \cdot \text{cm}$ の場合の計算結果を示してある。既存技術材料の飽和磁化 $I_s=0.98 \text{ T}$ は測定値を採用し、 $H_k=1.5 \text{ kOe}$ に関しては、図 3.27(1)のグラフから読み取った初透磁率（ここでは 1～10 MHz での平均透磁率）約 5.4 と飽和磁化 $I_s=0.98 \text{ T}$ から、(2.1)式を用いて算出した。実験結果に対して、計算結果① ($\alpha=0.05$ 、 $\rho=100 \Omega \cdot \text{cm}$ の場合) においては、強磁性共鳴が急峻となっている。ただしこの場合においても 1 GHz において透磁率虚部はやや大きく、図 2.3 の計算結果よりも損失が大きい事が分かる。これは、異方性磁界 H_k が 3.5 kOe から 1.5 kOe に低減したためである（この異方性磁界低減は、粒径増加によってもたらされたと考えられる）。ただし、計算結果① ($\alpha=0.05$ 、 $\rho=100 \Omega \cdot \text{cm}$ の場合) では、実験結果の「10 MHz 帯からの透磁率実部 (μ') が低下し、透磁率虚部 (μ'') は増加する挙動」を説明できない。一方で、計算結果② $\alpha=0.05$ 、 $\rho=0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ は、電気抵抗率を①の 1/1000 倍にした場合の結果であるが、低周波側から渦電流損失が増加し、これによって μ' が低下し、 μ'' は増加する事が分かった。また、計算結果③ $\alpha=0.7$ 、 $\rho=100 \Omega \cdot \text{cm}$ は、ダンピング定数を①の 14 倍にした場合の結果であるが、ダンピング定数を大きくする事によって、磁化の制動が大きくなり、やや低周波側から μ' が低下し、 μ'' は増加する事が分かった。以上の事から、既存技術材料の「低周波側から μ' が低下し、 μ'' が増加した挙動」は、バルクの電気抵抗率の低下や、何らかの理由で磁化の制動が大きくなった事等が要因として考えられる。

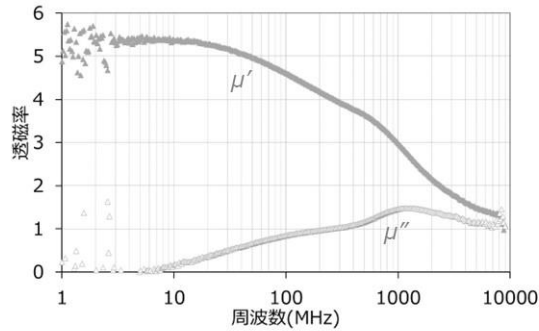


1 GHz特性

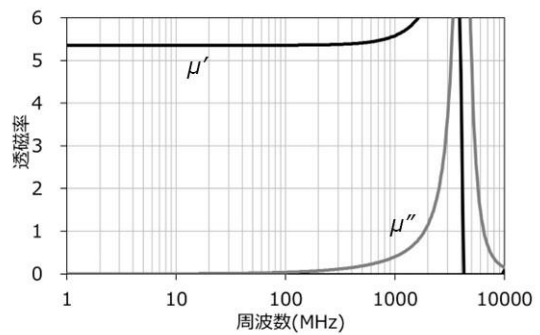
| | 透磁率 | 損失係数 $\tan\delta$ (%) |
|------------------------------|-----|-----------------------|
| 既存技術材料(プラズマスプレー法FeCoナノ粒子+樹脂) | 3.0 | 49 |
| FeCo-5 wt%Alコアシェル型金属ナノ粒子+樹脂 | 3.2 | ≒0 |

図 3.26 本研究の FeCo-5 wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子と樹脂からなる材料と既存技術で合成した FeCo ナノ粒子と樹脂からなる材料の高周波磁気特性

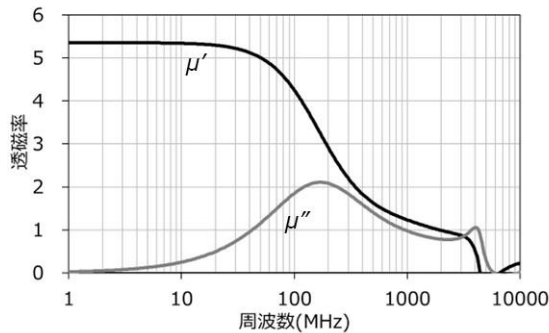
(1)実験結果



(2)計算結果①($\alpha=0.05$, $\rho=100 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$)



(3)計算結果②($\alpha=0.05$, $\rho=0.1 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$)



(4)計算結果③($\alpha=0.7$, $\rho=100 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$)

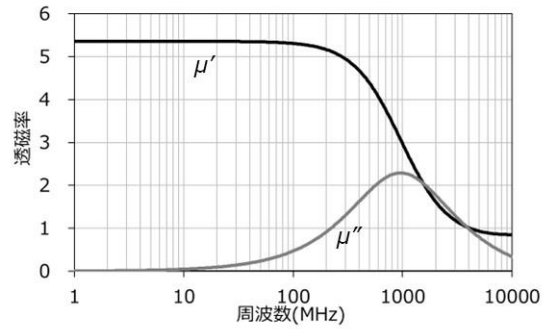


図 3.27 (1)図 3.26 の既存技術で合成した FeCo ナノ粒子と樹脂からなる材料の高周波磁気特性の実験結果、(2)計算結果① ($\alpha=0.05$ 、 $\rho=100 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$)、(3)計算結果② ($\alpha=0.05$ 、 $\rho=0.1 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$)、(4)計算結果③ ($\alpha=0.7$ 、 $\rho=100 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$)。なお、計算は、(2.9)式を用いて、 $I_s=0.98 \text{ T}$ 、 $H_k=1.5 \text{ kOe}$ 、 $d=1 \text{ mm}$ を共通パラメータとして実施した。

図 3.28 には、既存六方晶フェライトの高周波磁気特性 (T. Nakamura et al.²⁷⁴) のデータを引用)を示す。図 3.28 からは、既存の各種六方晶フェライト ($\text{Ba}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 型六方晶フェライト)、 $\text{Ba}_3(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (Z 型六方晶フェライト)、 $\text{Ba}(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ (W 型六方晶フェライト)) においては、1 GHz において透磁率虚部が大きく (損失が大きく)、本研究で合成した FeCo-5wt%Al コアシェル型金属ナノ粒子からなる材料 (図 3.26 参照) の方が低損失である事が分かった。

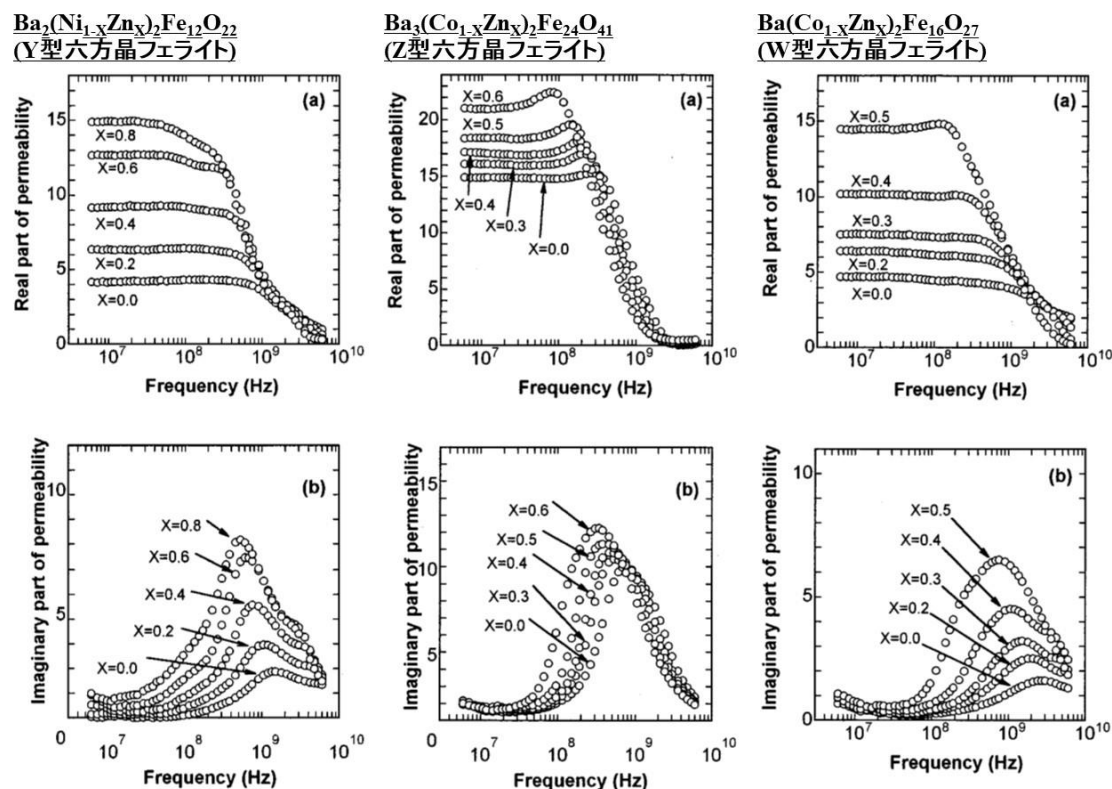


図 3.28 既存六方晶フェライトの高周波磁気特性 (T. Nakamura et al.²⁷⁴) のデータを引用)

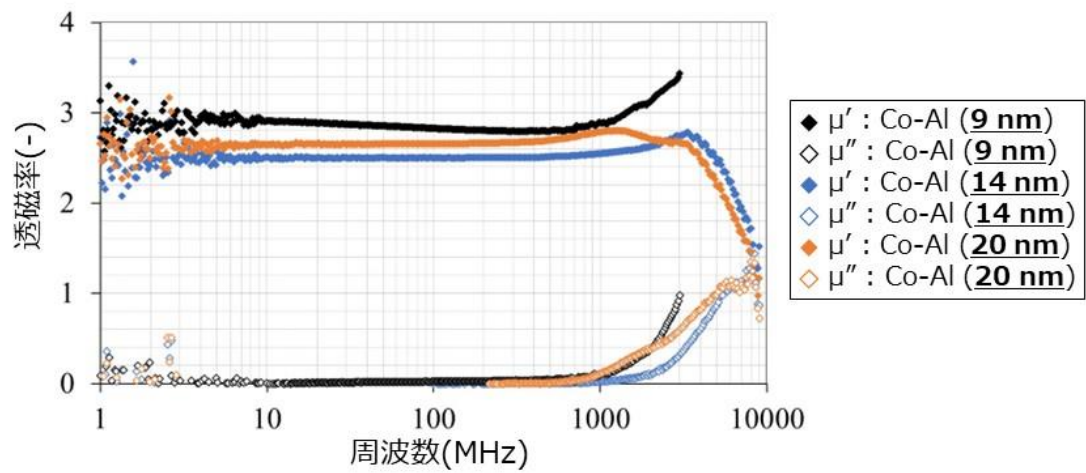
次に、コアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の高周波磁気特性が、組成や粒径によってどのように変わるのか調査した。図 3.29 に、(1)Co-Al 系、(2)Fe_{0.7}Co_{0.3}-Al 系の各種粒径のコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の高周波磁気特性を示す。また、図 3.29 のデータから、10 MHz の透磁率を読み取り、複合材料の飽和磁化（もしくは複合材料に占める磁性金属相の充填率）との関係をまとめたグラフが図 3.30 である。図 3.30 から、Co-Al 系においては、同一飽和磁化で比較すると、粒径が 9 nm から 14 nm に増加すると、透磁率は低下し、粒径が 14 nm から 20 nm に増加すると、透磁率は増加する事が分かった。一方で、Fe_{0.7}Co_{0.3}-Al 系においては、粒径が 18 nm から、26 nm、31 nm と増加するにつれ、透磁率は単調に増加する事が分かった。また、同一粒径で比較すると、全ての組成において、飽和磁化が大きくなるほど（もしくは複合材料に占める磁性金属相の充填率が大きくなるほど）透磁率は単調に増加する事が分かった。つまり、透磁率は、粒径と飽和磁化によって変化する事が分かった。この挙動を粒径、飽和磁化（もしくは充填率）に対して整理したグラフが図 3.31 である（なお、図 3.31 には 10 MHz での透磁率の他に、1 GHz での磁気損失に関して載せてある。これについては後述する）。図 3.31 上図において、Co-Al 系の 0.7 T のデータは、図 3.30 のデータから外挿したものをを用いた。図 3.31 上図から、透磁率は、飽和磁化が一定の時、粒径 15 nm 付近で最小値を取る事が分かった。また、Co-Al 系と

Fe_{0.7}Co_{0.3}-Al 系とでは、飽和磁化が一定の時、Co-Al 系の方が透磁率はやや大きい事が分かった。更には、Co-Al 系と Fe_{0.7}Co_{0.3}-Al 系いずれにおいても、飽和磁化が大きくなると透磁率も大きくなることが分かった。この様な透磁率の挙動は、磁気異方性が大きな影響を及ぼしている。一般に、高周波透磁率は(2.1)式（第2章の式を再掲）で表される。

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{I_s}{\mu_0 H_k} + 1 \quad (2.1)$$

ここで、 μ : 透磁率、 μ_0 : 真空の透磁率、 I_s : 飽和磁化、 H_k : 異方性磁界である。(2.1)式から、10 MHz での透磁率、飽和磁化の測定値から実効的な異方性磁界 H_k を計算する事ができる。Co-Al 系のデータに関して、この様な計算で算出した H_k を粒径に対してプロットしたものが図 3.32 下図になる。なお、図 3.32 上図には、これに対応する保磁力のグラフを併記してある。これまで、第2章の図 2.5、本章の図 3.23 に示したように、保磁力は粒径に対して最大値を取る事が分かっていたが、これに対応する様に実効的な異方性磁界も最大値を取る事が分かった。また、飽和磁化が増加すると（磁性金属相の充填率が増加すると）、異方性磁界も、保磁力と同様に低下する事が分かった。これは、充填率が増加すると、磁性粒子間の磁気双極子相互作用が強くなるためだと考えられる²⁷⁵⁾⁻²⁷⁶⁾。なお、本質的には、保磁力も、透磁率も異方性磁界によって決まるものであるので、異方性磁界が粒径と飽和磁化（もしくは磁性金属相の充填率）によって変化し、それによって、保磁力や透磁率も変化した、と理解する事ができる。異方性磁界が粒径約 15 nm 付近で最大値を取るのに対応して、保磁力も約 15 nm 付近で最大値を取り、透磁率は約 15 nm 付近で最小値を取る（透磁率は、(2.1)式から、異方性磁界が大きいほど小さくなる）。なお、図 3.31 下図には、1 GHz での磁気損失を示してあるが、1 GHz での磁気損失は粒径約 15 nm 付近で最小値を取る事が分かった。磁気損失の要因である強磁性共鳴周波数は異方性磁界の大きさと相関があり（異方性磁界が大きいほど、強磁性共鳴周波数は高くなる。つまり、異方性磁界が大きいほど、同一周波数では磁気損失が小さくなる）、異方性磁界が約 15 nm 付近で最大値を取るのに対応して、磁気損失も約 15 nm 付近で最小値を取ったのだと考えられる。なお、磁気損失は、粒子充填率（もしくは複合材料の飽和磁化）によっては変わらない事も分かった。粒子充填率を変えると強磁性共鳴周波数がどうなるかについては不明だが、少なくとも、粒子充填率を変えてもコアシェル構造によって電氣的な絶縁性は高い状態が維持されているため、余分な渦電流損失は発生しない事が分かった。

(1)Co-Al系



(2)Fe_{0.7}Co_{0.3}-Al系

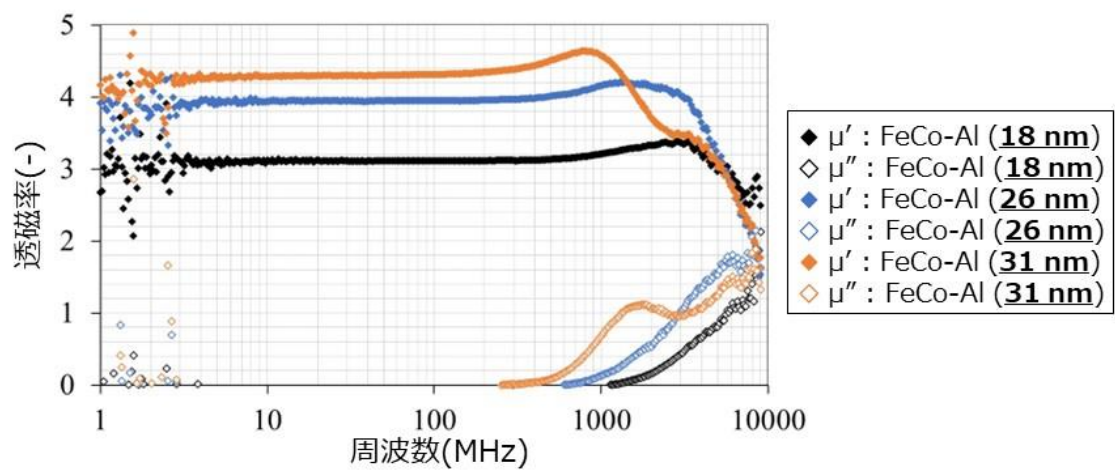


図 3.29 (1)Co-Al 系、(2)Fe_{0.7}Co_{0.3}-Al 系の各種粒径のコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の高周波磁気特性²⁵⁸⁾

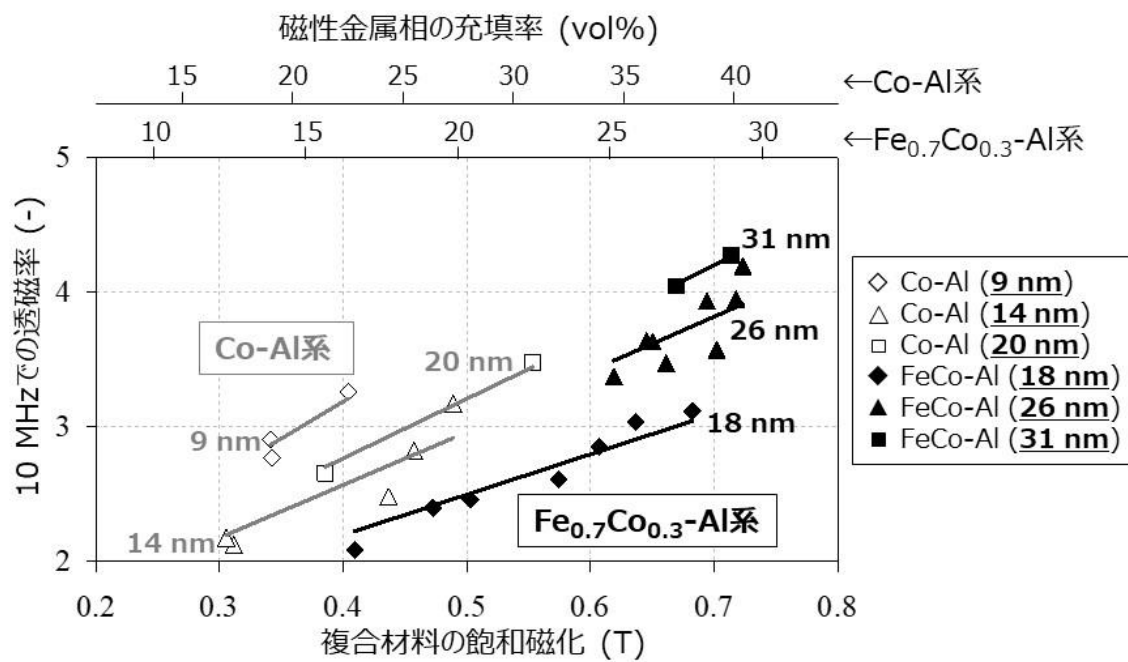


図 3.30 Co-Al 系、Fe_{0.7}Co_{0.3}-Al 系の各種粒径のコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の 10 MHz での透磁率と飽和磁化（もしくは複合材料に占める磁性金属相の充填率）の関係²⁵⁸⁾

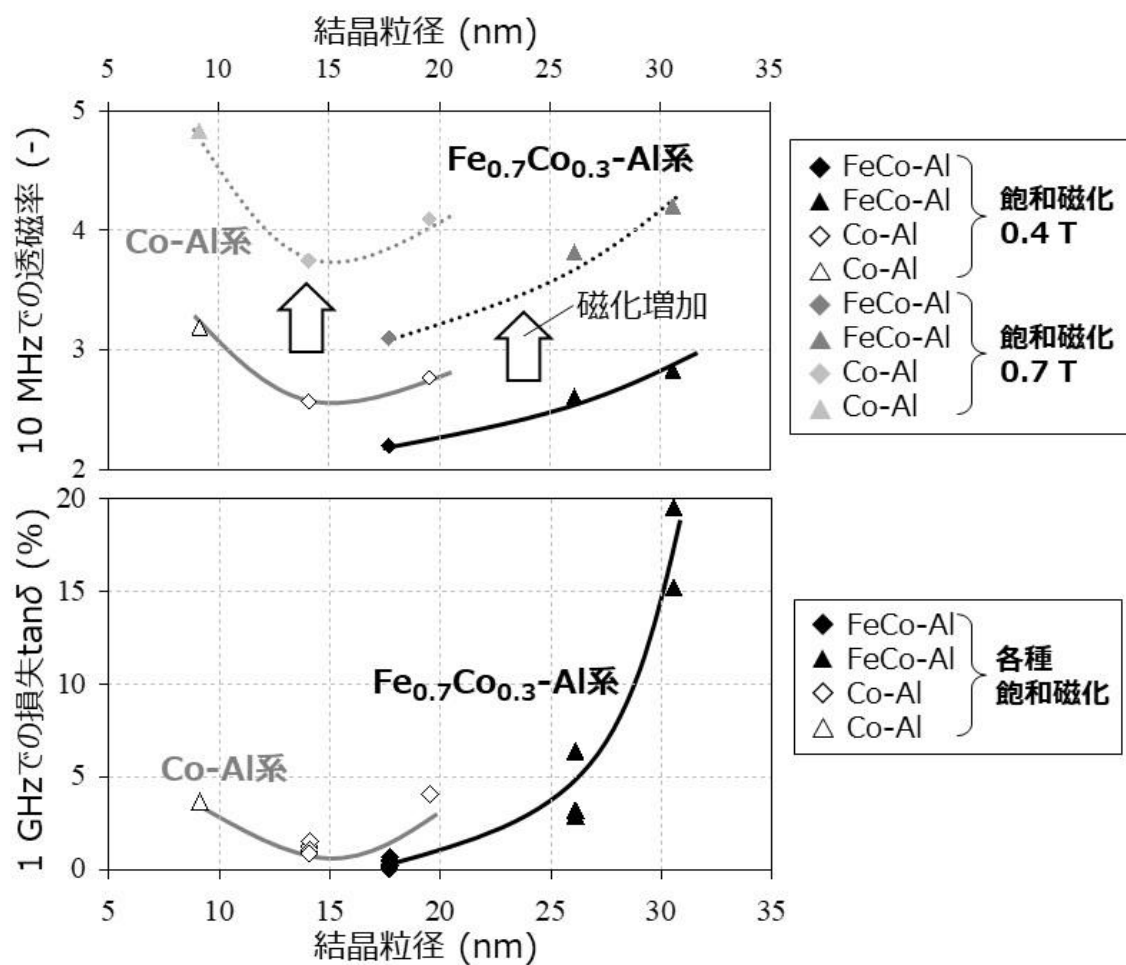


図 3.31 Co-Al 系、Fe_{0.7}Co_{0.3}-Al 系の 10 MHz での透磁率、1 GHz での磁気損失 tanδ を結晶粒径、飽和磁化に対してまとめたグラフ ²⁵⁸⁾

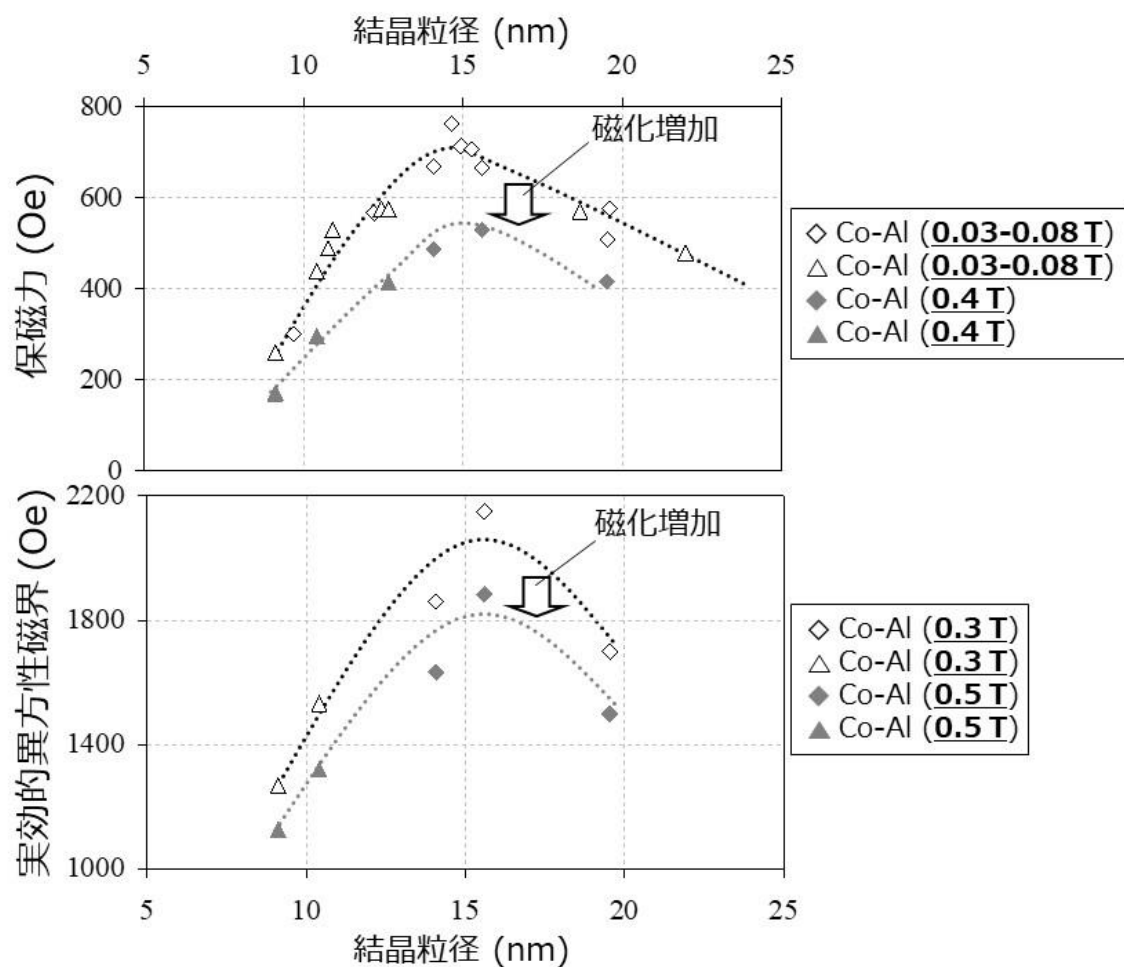


図 3.32 Co-Al 系の結晶粒径、飽和磁化に対する保磁力と実効的異方性磁界の関係 ²⁵⁸⁾

以上まとめると、磁性金属ナノ粒子の結晶粒径、組成、および粒子充填率（もしくは複合材料の飽和磁化）によって、異方性磁界が変わり、これによって、保磁力、透磁率、磁気損失が変わる事が分かった。つまり、逆に考えると、保磁力、透磁率、磁気損失は、磁性金属ナノ粒子の結晶粒径、組成、および粒子充填率（もしくは複合材料の飽和磁化）によって制御できる事が分かった。

3. 6 まとめ

本章では、ナノレベルで均質で、且つ、金属/酸化物界面の密着性が高いコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成方法として、「プラズマスプレー法」をベースに、「C 被覆下での部分酸化法」を組み合わせた方法を提案した。本方法は、熱プラズマ下において C で被覆された FeCo(Co)-Al ナノ粒子を合成した後、C 被覆下において、FeCo(Co)よりも酸化しやすい Al を部分酸化させ、その後、C 被覆層を分解除去する方法である。本方法によ

って合成された FeCo(Co)-Al コアシェル型金属ナノ粒子は、ナノレベルで均質で、且つ、金属/酸化物界面の密着性が高い材料であり、耐酸化性に優れるため、バルク化にも適している事が分かった。また、部分酸化条件、組成を最適化する事によって、コアシェル構造を洗練化させ、ナノ粒子の分散性を向上させる事が可能である事が分かった。部分酸化条件に関しては、酸化量を多くする事によって Al の酸化、金属/酸化物の相分離が進行する事が分かった。組成に関しては、Al 量を多くすると、吐き出される Al 酸化物の量が多くなり、金属ナノ粒子の凝集・粒成長を極めて効果的に抑制できる事が分かった。また、Si を添加する事によって、Al の酸化、および、金属/酸化物の相分離が促進されることも分かった。

合成した FeCo-Al 系、Co-Al 系コアシェル型金属ナノ粒子は、ナノサイズ化によって非常に大きい保磁力（優れた磁気特性）を示す事が分かり、FeCo-5 wt%Al 組成で平均結晶粒径 18 nm のコアシェル型金属ナノ粒子において、最大保磁力 944 Oe が得られる事が分かった（本研究での目標保磁力 900 Oe 以上を達成）。また、本ナノ粒子を樹脂とともに成型する事によって、既存の六方晶フェライトの飽和磁化（0.2~0.5 T）を超える 0.68 T の飽和磁化を実現できる事が分かった。高周波磁気特性に関しては、高周波透磁率と磁気損失を、磁性金属ナノ粒子の結晶粒径、組成、および粒子充填率（もしくは複合材料の飽和磁化）によって制御できる事が分かった。結果として、1 GHz で透磁率 3.2、損失係数ほぼ 0% の極めて優れた特性（高透磁率と低損失）を有する事が分かり、本研究のコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料は GHz 帯小型磁気デバイス・システムに適した軟磁性材料である事が分かった。

第4章 MHz帯向け金属ナノ粒子を有するナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成

4.1 緒言

第2章で述べた様に、高飽和磁化、且つ、MHz帯で低損失を実現するためには、「高飽和磁化の $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 組成（合金の中で最大飽和磁化2.46 Tを有する）の磁性金属ナノ粒子を絶縁性マトリックス中に高密度充填させたナノグラニューラー型の複合材料」が好ましい。高飽和磁化組成の磁性金属ナノ粒子を高密度充填する事によって複合材料としての飽和磁化を高くできる。また、磁性金属ナノ粒子の粒子間距離を低減し、粒子間で磁気相互作用を強く働かせる事によって、低保磁力化（異方性磁界低減）し、MHz応答を実現できる。更には、磁性金属粒子を絶縁性マトリックス中に分散し、且つ、マクロ的に扁平状の形状にする事によって渦電流損失を低減でき（反磁界が小さくなるため透磁率も大きくでき、強磁性共鳴も高周波数化できる）^{105),277)-278)}、歪みを低減する事によってヒステリシス損失を低減できる。これによってMHz帯での低損失を実現できる。そのためにも、均質かつ低歪みのナノグラニューラー型複合粒子（ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料）を合成する事が必要となる。

以上の背景をもとに、本章では、金属ナノ粒子が均質で、高密度に分散し、且つ、低歪みのナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成方法を提案する。図4.1に本提案のナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成方法を、既存の合成方法と比較して示す。既存の合成方法では、粒径数 μm の金属粉と酸化物粉の原料粉をミルで複合化する方法が報告されているが、本方法では、原料粉の μm レベルの組織を反映して、出来上がりの複合材料もナノレベルで組織制御できず、不均質な組織となる。また、ミクロンサイズの原料からナノサイズ化するために多大なエネルギーが必要となり、結果として歪みの大きな組織となってしまう。これに対して、本研究では、原料粉にナノサイズのコアシェル型金属/酸化物ナノ粒子を用いる事によって、ナノレベルでの組織制御を容易にし、また、ナノサイズ化するためのエネルギーを低減できるため、熱処理によって歪みを低減しやすくなる（ミルによる複合化では材料に結晶歪みが蓄積されるが、印加される歪みが小さいほど熱処理によって解放し易い）。本研究では、コアシェル型金属/酸化物ナノ粒子を出発原料にした複合化によって、ナノレベルの組織制御および低歪みの実現を目指した²⁷⁹⁾⁻²⁸⁰⁾。なお、組成としては、高飽和磁化の $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 組成（合金の中で最大飽和磁化2.46 Tを有する）をベースに、MHz帯用に異方性磁界を低減しやすいSiを添加した組成等を中心に検討を行った（異方性磁界低減の観点からはAlよりもSiの方が効果的であるため²⁵⁵⁾）。また、原料のコアシェル型金属ナノ粒子の粒径としては、ミルプロセス中での酸化を極力抑制するために、比較的大きめの粒径を選択した。

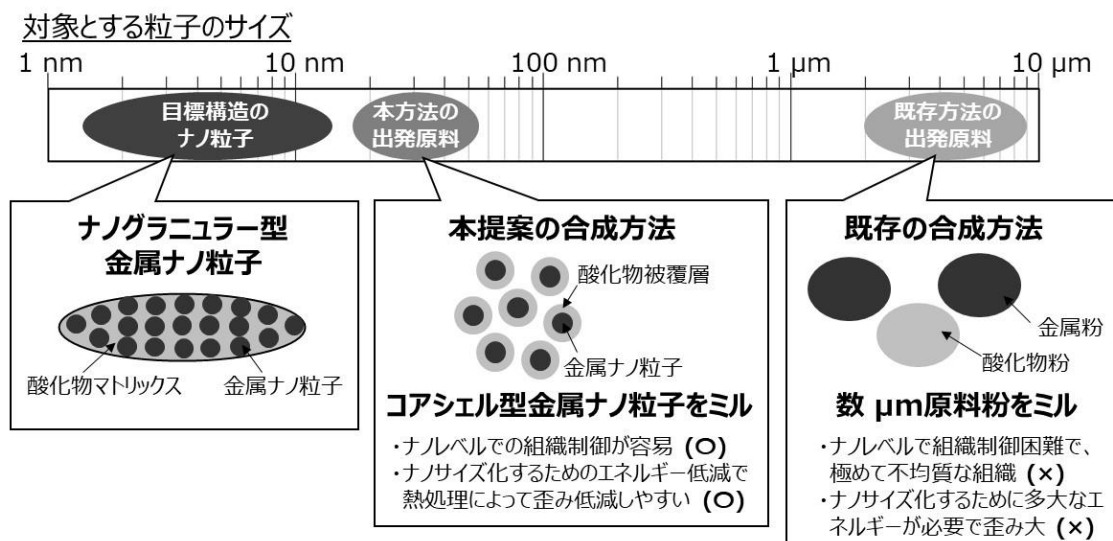


図 4.1 ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の既存の合成方法と本提案の合成方法の模式図

4. 2 実験方法

原料粉としては、FeCoAl、FeCoSi、FeNiAl、FeNiSi コアシェル型金属ナノ粒子を用いた。なお、コアシェル型金属ナノ粒子の粒径としては、ミルプロセス中での酸化を極力抑制するために、比較的大きい粒径を選択した。例えば FeCoSi 系においては結晶粒径 65 nm のコアシェル型金属ナノ粒子を用いた。Fe : Co = 70 : 30 (at%) = 69 : 31 (wt%)、Fe : Ni = 50 : 50 (at%) = 49 : 51 (wt%)、Al は FeCo (FeNi) に対して 5 wt%、Si は FeCo (FeNi) に対して 4 wt%、22 wt% の組成のものを使用した。また、比較のために、既存の合成方法でも合成を行った。既存の合成方法での原料粉としては、粒径数 μm 原料粉 (3-5 μm の Fe 粉、約 5 μm の Co 粉、約 0.8 μm の SiO₂ 粉) を用いた。ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料は、原料粉を遊星ミル ((株)ナガオシステム製傾斜型遊星ボールミル Planet M2-3F) でミルを行なう事によって合成する。代表的なミル条件としては、自転回転数/公転回転数=2.5、公転回転数=700 rpm、自転回転数=1750 rpm、ボール/原料粉=40、ミル時間=20 分～3 h であった。なお、ミルは、Ar 雰囲気下でアセトンを用いた湿式ミルで行った。ミル後の熱処理としては、H₂ フロー下で、300～800℃・1 h で実施した。

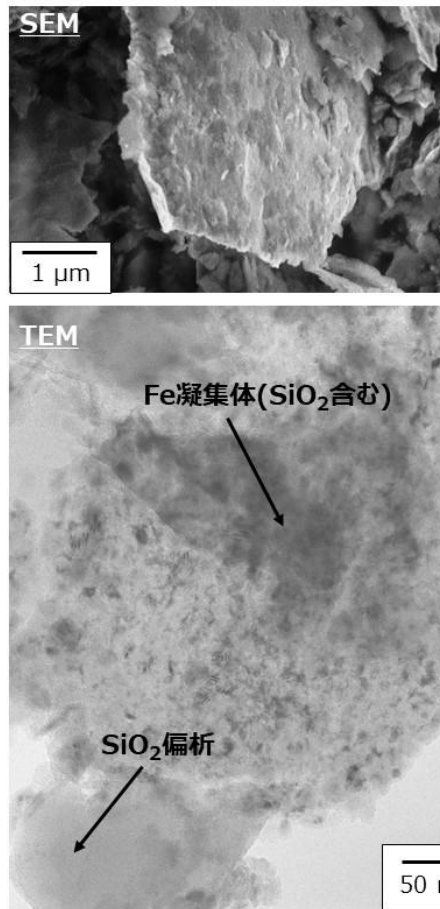
微細構造解析は、TEM-EDX 装置 (JEOL(株)製 JEM-2100F, JED-2300T) を用いて組織観察・組成分析を行った。XRD 装置 ((株)リガク製 SmartLab(9 kW)XG) を用いて結晶相、結晶粒径、結晶歪みを評価した。また、単粒子内部の導電性は、Conductive AFM 装置 ((株)日立ハイテクサイエンス製 E-sweep) を用いて行った。Tapping AFM は Bruker AXS 製 NanoScope V/Dimension ICON 装置を用いて評価した。磁気特性評価としては、VSM 装置

(東英工業(株)製 VSM-5) で静磁気特性を評価した。高周波磁気特性は、透磁率測定装置 (アジレント・テクノロジー(株)製 E4991A、16454A) で評価した。

4. 3 ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成

まず、金属割合 (ここでは FeCo あるいは Fe の磁性金属相の体積割合を指す) が約 40 vol% と小さい場合に、既存の合成方法と本研究の合成方法とで、合成後の材料の組織を比較した。図 4.2 に、(1) 粒径数 μm の原料を用いた場合 (既存の合成方法) と、(2) コアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた場合 (本研究の合成方法) のミル後の SEM/TEM 写真を示す。なお、図 4.2(1) は Fe/SiO₂ 組成 (Fe-22 wt%Si 組成)、(2) は Fe_{0.7}Co_{0.3}/SiO₂ 組成 (Fe_{0.7}Co_{0.3}-22 wt%Si 組成) であり、厳密には同じ組成ではないが、金属割合は約 40 vol% と同じにしてあるため、金属/酸化物の相分離挙動を比較する事は可能である。図 4.2 から、まず、(1) と (2) の SEM 写真から、マクロ的には、いずれも扁平形状の粒子となっていて、両者に大きな差は確認できなかった。なお、粒子が扁平形状になると、磁気的には、反磁界が小さくなるため透磁率が大きくなる、という利点が生まれる。また、強磁性共鳴周波数も大きくなるため、高周波での動作が可能となる、という利点も生まれる。一方で、図 4.2 の TEM 写真、すなわち、粒子内部のミクロ組織においては、(1) と (2) とで大きな差が確認された。(1) では、Fe の凝集や SiO₂ の偏析等が見られ、組織が極めて不均質であった。これに対して、(2) では、SiO₂ マトリックス中に FeCo ナノ粒子が分散した均質な組織を有する事が分かった。原料粉にコアシェル型金属ナノ粒子を用いる事によって、出来上がりの複合材料もナノレベルの組織制御を実現できたものと考えられる。

(1) 粒径数 μm の原料を用いた場合



(2) コアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた場合

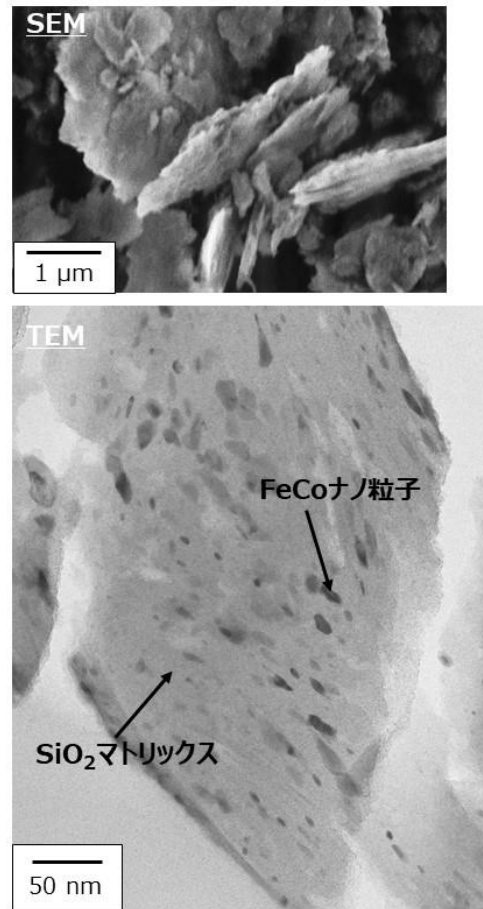
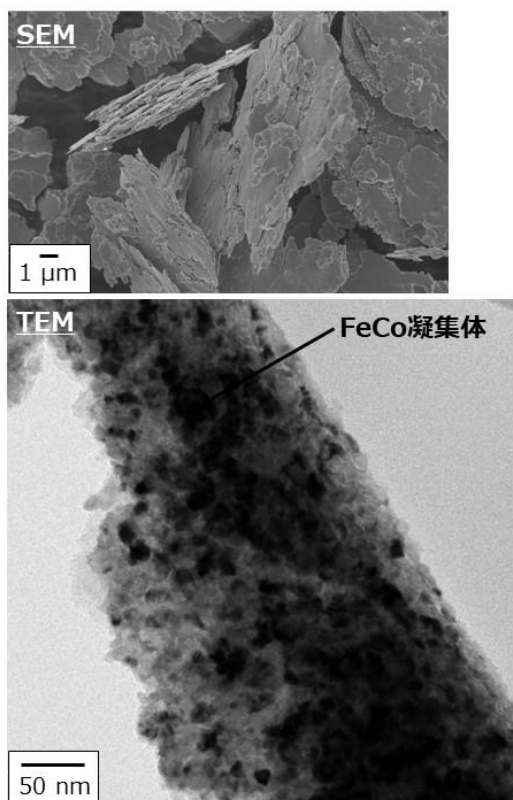


図 4.2 (1) 粒径数 μm の原料を用いた場合 (約 40 vol%-Fe/SiO₂ 組成 (Fe-22 wt%Si 組成)、既存の合成方法)、(2) コアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた場合 (約 40 vol%-Fe_{0.7}Co_{0.3}/SiO₂ 組成 (Fe_{0.7}Co_{0.3}-22 wt%Si 組成)、本研究の合成方法) のミル後の SEM/TEM 写真²⁸⁰⁾

次に、金属割合（ここでは FeCo 磁性金属相の体積割合を指す）が約 78 vol% と大きい場合に、既存の合成方法と本研究の合成方法とで、合成後の材料の組織を比較した。図 4.3 に、(1) 粒径数 μm の原料を用いた場合（既存の合成方法）と、(2) コアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた場合（本研究の合成方法）のミル後の SEM/TEM 写真を示す。なお、図 4.3(1)(2) はいずれも、Fe_{0.7}Co_{0.3}/SiO₂ 系の組成である（(2) は Fe_{0.7}Co_{0.3}-4 wt%Si 組成）。図 4.3 から、(1) と (2) とで SEM のマクロ組織に大きな差は確認できなかったが、TEM の内部ミクロ組織には大きな差が確認された。(1) では、FeCo の凝集体が多く見られ、組織が不均質であったのに対して、(2) では、FeCo ナノ粒子が分散した均質な組織を有する事が分かった。金属割合が約 78 vol% と大きくなっても、約 40 vol% の時と同様に、ナノサイズのコア

シェル型金属ナノ粒子を用いる事によって、ナノレベルの組織制御を実現できたものと考えられる。更に詳細に調べるため、(1)、(2)のマトリックス部、ナノ粒子部に関して、TEM-EDX 分析を実施した。図 4.4 に、その TEM-EDX 分析結果を示す。なお、EDX におけるビーム径は 1 nm であったが、ビームは 1~2 nm 程度広がっていると推測される。図 4.4 から、マトリックス部においては、(1)よりも(2)の方が O リッチ、Si リッチ、FeCo プア（Point 2 と Point 4 を比較）となっており、逆にナノ粒子部においては、(1)よりも(2)の方が O プア、Si プア、FeCo リッチ（Point 1 と Point 3 を比較）となっている事が分かった。すなわち、(1)よりも(2)の方が、金属/酸化物の相分離、Si の酸化が促進している事が分かった。なお、(2)の分析は、複数の箇所による平均的な分析結果を示しているが、(1)の分析は TEM で相分離が進行している点を選んで分析を行っており、その他の部分は更に相分離が進行していない。つまり、(1)で相分離が最も進行している場所においても、(2)の平均的な相分離の状態には及ばなかった。

(1)粒径数 μm の原料を用いた場合



(2)コアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた場合

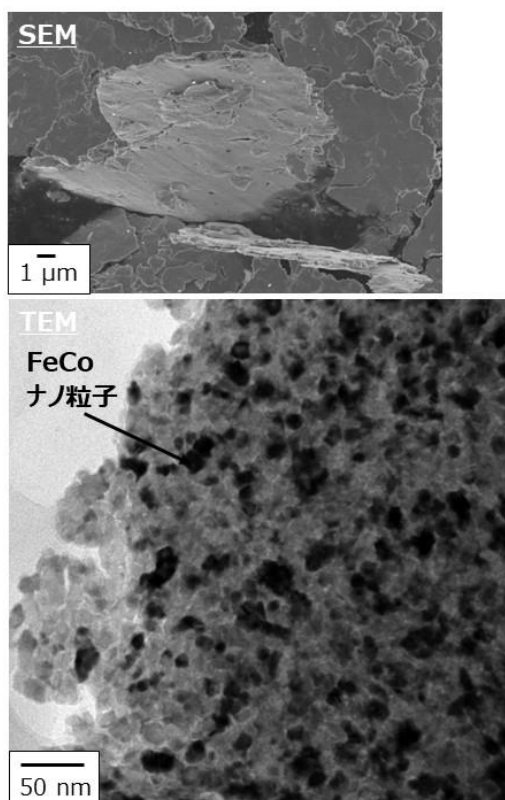
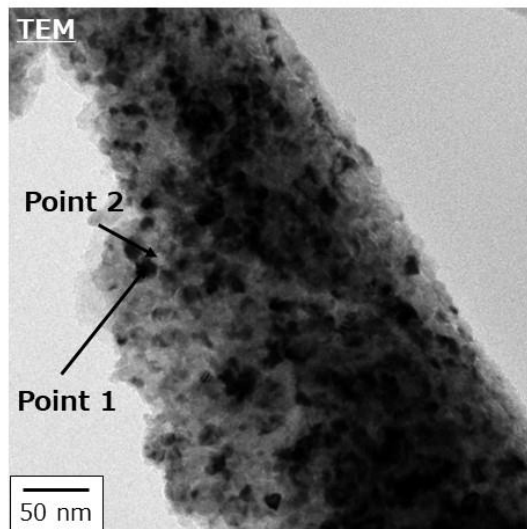


図 4.3 (1)粒径数 μm の原料を用いた場合（約 78 vol%- $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}/\text{SiO}_2$ 系組成、既存の合成方法）、(2)コアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた場合（約 78 vol%- $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}/\text{SiO}_2$ 系組成(= $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -4 wt%Si 組成)、本研究の合成方法）のミル後の SEM/TEM 写真²⁸⁰⁾

(1) 粒径数 μm の原料を用いた場合

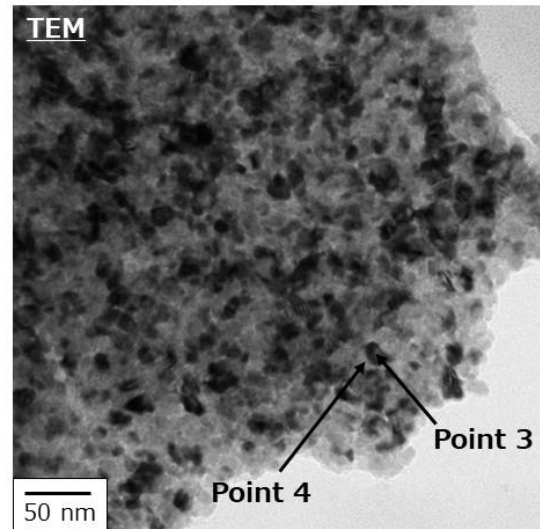


EDX定量分析

| | Point 1 | Point 2 |
|-------|---------|---------|
| O | 9 | 26 |
| Si | 2 | 6 |
| Fe+Co | 89 | 68 |

(単位は全てat%)

(2) コアシェル型金属ナノ粒子を用いた場合



EDX定量分析

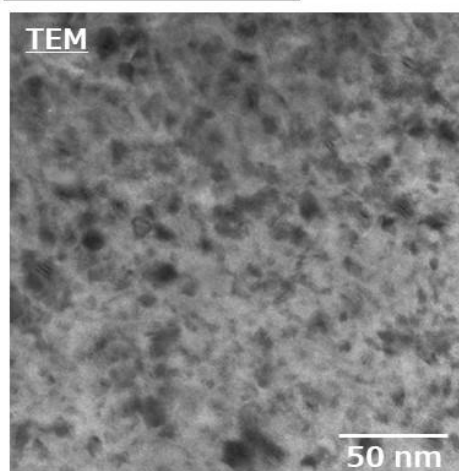
| | Point 3 | Point 4 |
|-------|---------|---------|
| O | 8 | 40 |
| Si | 1 | 9.5 |
| Fe+Co | 91 | 50.5 |

(単位は全てat%)

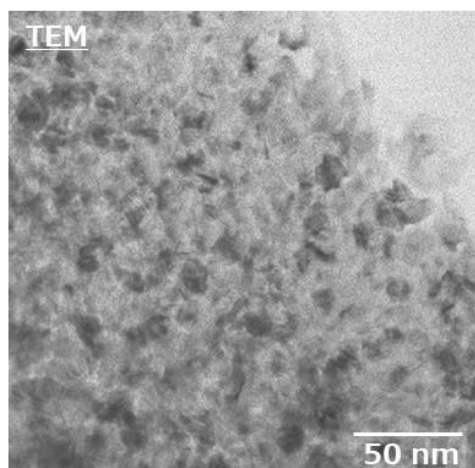
図 4.4 (1) 粒径数 μm の原料を用いた場合 (約 78 vol%- $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}/\text{SiO}_2$ 系組成、既存の合成方法)、(2) コアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた場合 (約 78 vol%- $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}/\text{SiO}_2$ 系組成(= $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -4 wt%Si 組成)、本研究の合成方法) のミル後の組織の TEM-EDX 分析結果²⁸⁰⁾

図 4.3、図 4.4 は約 78 vol%- $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}/\text{SiO}_2$ 組成(= $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -4 wt%Si 組成)での結果であったが、金属部の組成を $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ に変えても、また、酸化物の組成を Al 系に変えても同様のナノグラニューラー構造は実現できる。図 4.5 に、(1) $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -5 wt%Al 組成、(2) $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ -4 wt%Si 組成、(3) $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ -5 wt%Al 組成のコアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた場合のミル後の組織の TEM-EDX 分析結果を示す (なお、EDX におけるビーム径は 1 nm であったが、ビームは 1~2 nm 程度広がっていると推測される)。いずれにおいても、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -4 wt%Si 組成の場合と同様に、ナノグラニューラー型の構造を有しており、本合成方法は様々な組成においても有効であることが分かった。

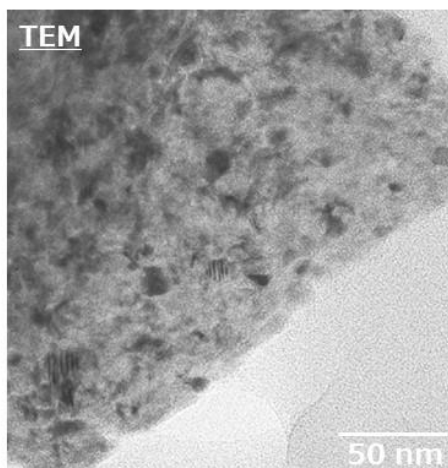
(1)FeCo-5 wt%Al



(2)FeNi-4 wt%Si



(3)FeNi-5 wt%Al



EDX定量分析

| | (1) | | (2) | | (3) | |
|---------------|------|--------|------|--------|------|--------|
| | ナノ粒子 | マトリックス | ナノ粒子 | マトリックス | ナノ粒子 | マトリックス |
| O | 14 | 36 | 10 | 23 | 10 | 17 |
| Si (Al) | 7 | 20 | 4 | 18 | 6 | 8 |
| Fe+Co (Fe+Ni) | 79 | 44 | 86 | 59 | 84 | 75 |

図 4.5 (1)Fe_{0.7}Co_{0.3}-5 wt%Al 組成、(2)Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si 組成、(3)Fe_{0.5}Ni_{0.5}-5 wt%Al 組成のコアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた場合のミル後 (=ナノグラニューラー型金属ナノ粒子に相当) の組織の TEM-EDX 分析結果

次に、合成したナノグラニュー型金属/酸化物材料において、金属/酸化物の相分離がどの程度進行しているのかを調査するために電気抵抗率を測定した。電気抵抗率は、ナノグラニュー型金属/酸化物粒子をバインダなしで成型した成型体の表面に関して、直流 4 探針法で測定を行った。図 4.6 に直流 4 探針法による電気抵抗率測定の模式図を示す。電気抵抗率 ρ は、下記(4.1)式で評価される。

$$\rho = F \times t \times R \quad (4.1)$$

なお、 F : 定数(=3.3185)、 t : 厚さ、 R : 電気抵抗(=V/I)である。なお、測定では、電気抵抗率の粒子充填率依存性を調査した。粒子の充填率は、アルキメデス法による密度測定から求める方法が一般的だが、本研究のナノグラニュー型金属/酸化物材料においては酸化の恐れがあったため、次の手順で計算によって算出した。まず、磁性金属相 ($\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$) と酸化物相 (SiO_2) の理想的な質量飽和磁化・密度を仮定し、VSM による測定質量飽和磁化値から、ナノグラニュー型金属/酸化物粒子における磁性金属相と酸化物相の割合を求める。次に、得られた磁性金属相と酸化物相の割合からナノグラニュー型金属/酸化物粒子の真密度を求める。その後、求めた真密度と、成型体の測定密度を比較する事によって、ナノグラニュー型金属/酸化物粒子の充填率を算出した。図 4.7 に、「Fe+Co の数 μm 原料粉をミル後に圧粉化した材料」、「Fe+Co+ SiO_2 の数 μm 原料粉をミル後に圧粉化した材料」、「FeCoSi コアシェル型金属ナノ粒子の原料粉をミル後に圧粉化した材料」の 3 種類の材料の粒子充填率に対する電気抵抗率の関係を示す。電気抵抗率はいずれも粒子充填率が大きくなるほど低下した。これは、粒子充填率が大きくなるほど、粒子の界面が電氣的に繋がり、界面抵抗が下がるためだと思われる。同じ充填率で比較した場合、電気抵抗率の大きさは、「Fe+Co の数 μm 原料粉をミル後に圧粉化した材料」<「Fe+Co+ SiO_2 の数 μm 原料粉をミル後に圧粉化した材料」<「FeCoSi コアシェル型金属ナノ粒子の原料粉をミル後に圧粉化した材料」の順で大きくなることが分かった。金属のみの Fe+Co よりも酸化物の SiO_2 が含まれた方が電気抵抗率は大きくなり、更に、同じ組成でも、コアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いてミルを行った方が、数 μm 原料粉を用いてミルを行うよりも高電気抵抗率が得られる事が分かった。これは、コアシェル型金属ナノ粒子の原料を用いた方が、出来上がりのナノグラニュー型金属/酸化物粒子の金属/酸化物の相分離が進行し、電流が流れにくくなったためだと思われる。

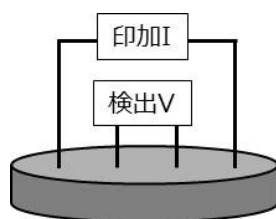


図 4.6 直流 4 探針法による電気抵抗率測定の模式図

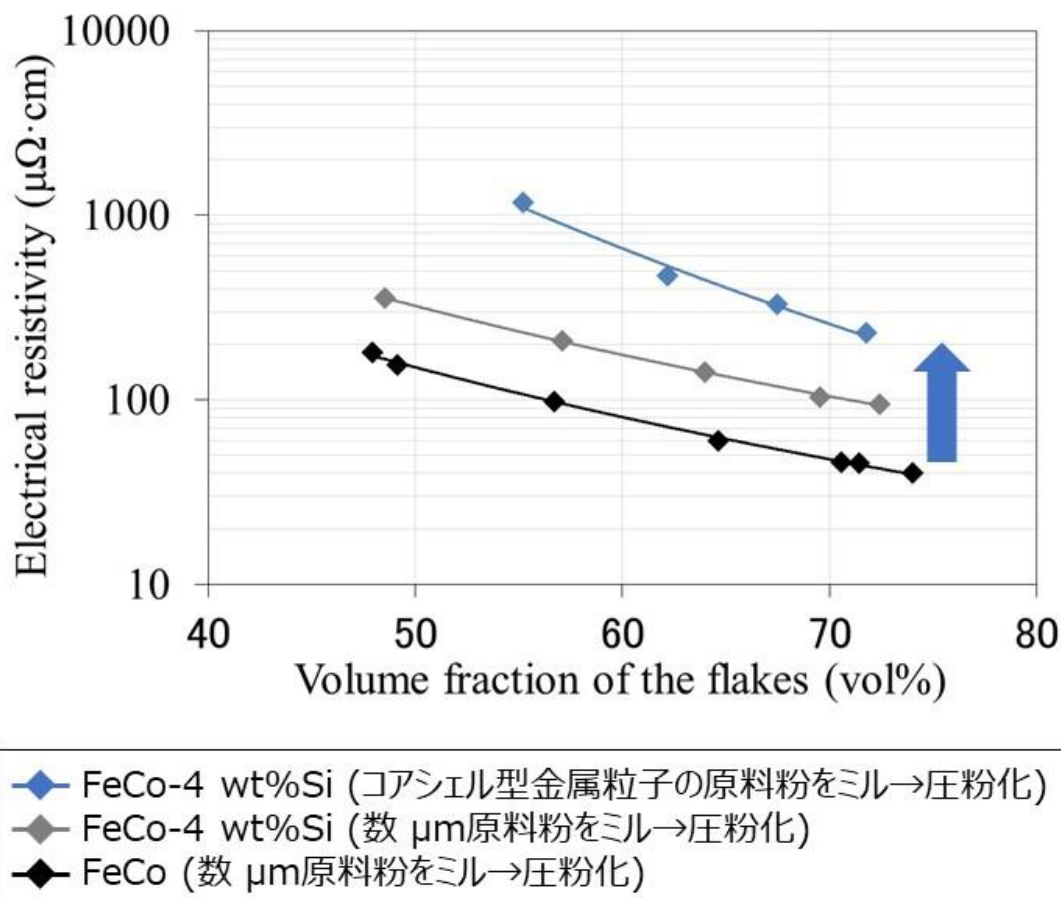
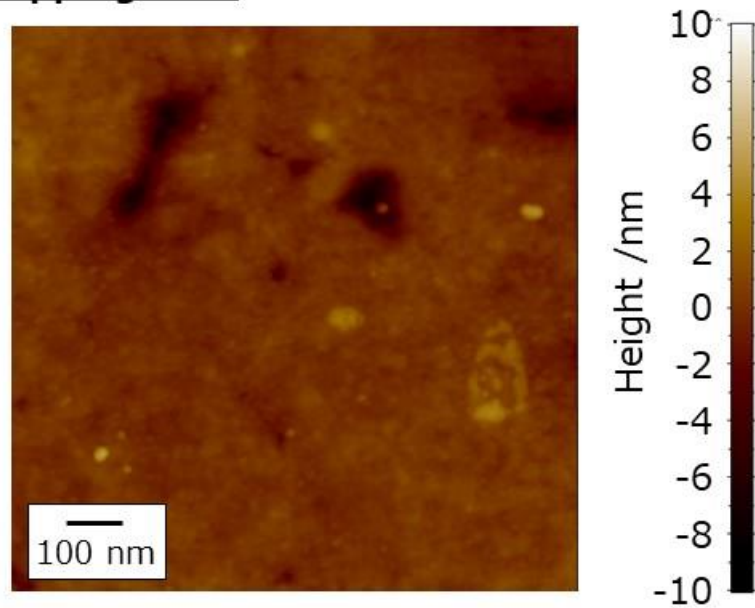


図 4.7 「Fe+Co の数 μm 原料粉をミル後に圧粉化した材料」、「Fe+Co+SiO₂ の数 μm 原料粉をミル後に圧粉化した材料」、「FeCoSi コアシェル型金属ナノ粒子の原料粉をミル後に圧粉化した材料」の 3 種類の材料の粒子充填率に対する電気抵抗率の関係²⁸⁰⁾

次に、「FeCoSi コアシェル型金属ナノ粒子の原料粉をミル後に圧粉化した材料」の単粒子内部の導電性を Conductive AFM によって調査した。Conductive AFM は、Pt をコートした Si 探針で試料表面を走査し、試料-探針間にバイアス電圧を印加した時の接触電流像を測定する分析方法である²⁸¹⁾。図 4.8 に、Conductive AFM 像を Tapping AFM 像と併せて示す。図 4.8 の Conductive AFM 像においては、電流値が大きいほど赤色寄りの色で示され、電流値が小さいほど青色寄りの色で示されている。図 4.8 では、金属ナノ粒子部分において赤色寄りの色となり、酸化物マトリックス部分において青色寄りの色となっている事が分かる。これは、金属ナノ粒子部分には電流が流れやすく、酸化物マトリックス部分には電流が流れにくいためであるが、結果として、「金属ナノ粒子/酸化物マトリックス」のナノグラニューラー構造によって、電流の流れがミクロ的に遮断されている事が明らかとなった。

Tapping AFM



Conductive AFM

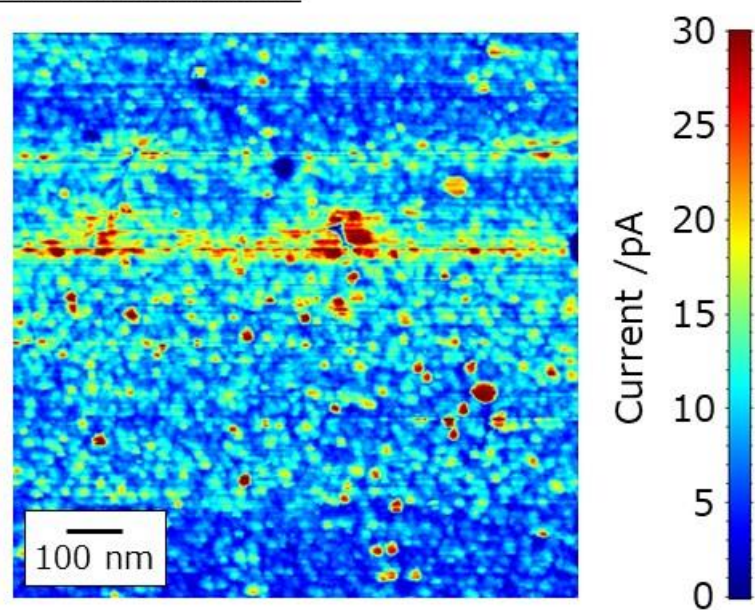


図 4.8 「FeCoSi コアシェル型金属ナノ粒子の原料粉をミル後に圧粉化した材料」の単粒子内部の導電性 (Conductive AFM による分析) ²⁷⁹⁾

4. 4 熱処理条件が結晶粒径・結晶歪み・保磁力に及ぼす影響

ミルによる複合化では、結晶粒径をナノサイズにする事ができる反面、結晶歪みが多く蓄積されると予測される。そこで、どの程度の結晶歪みが蓄積されているのか定量的に評

価する事を検討した。結晶歪みを定量化する手法としてはいくつかの手法が考案されているが、本研究では、代表的な Halder-Wagner 法を用いた²⁸²⁾⁻²⁸³⁾。まず、本手法について以下に説明する。XRD の線幅広がりは、「結晶粒径」と「結晶歪み」の影響を受け、(4.2)式で数式化する事ができる。

$$\beta^2 = \left(\frac{K\lambda}{D \cos \theta}\right)\beta + (4\varepsilon_{\max} \tan \theta)^2 \quad (4.2)$$

$$\beta = \beta_{\text{sample}} - \frac{\beta_{\text{LaB}_6}^2}{\beta_{\text{sample}}} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \sqrt{\varepsilon^2} \quad (4.4)$$

なお、 β : 積分幅、 β_{sample} : 試料の積分幅、 β_{LaB_6} : 標準試料 LaB₆の積分幅、K: 定数 (=4/3)、 λ : X 線波長、 D : 結晶粒径、 θ : 回折角度、 ε_{\max} : 最大結晶歪み、 $\sqrt{\varepsilon^2}$: 二乗平均平方根結晶歪み(= ε_{RMS})である。
(4.2)式の右辺の第 1 項が結晶粒径の影響を表した項であり、第 2 項が結晶歪みの影響を表した項である。ここで、式(4.2)を変形すると、

$$\frac{\beta^2}{\tan^2 \theta} = \frac{K\lambda}{D} \frac{\beta}{\tan \theta \sin \theta} + 16\varepsilon_{\max}^2 \quad (4.5)$$

が得られる。ここで、 $\frac{\beta^2}{\tan^2 \theta}$ を Y、 $\frac{\beta}{\tan \theta \sin \theta}$ を X にして 1 次関数としてプロットしたものが

Halder-Wagner プロットとなる。Halder-Wagner プロットの傾きは $\frac{K\lambda}{D}$ となり、切片は $16\varepsilon_{\max}^2$

となるため、傾きの値から結晶粒径 D が得られ、切片の値から結晶歪み ε_{\max} が得られる。

例として、Fe_{0.7}Co_{0.3}-4 wt%Si コアシェル型金属ナノ粒子の Halder-Wagner プロットを図 4.9 に示す。傾きから結晶粒径 $D=65$ nm、切片から結晶歪み $\varepsilon_{\text{RMS}}=0.07\%$ となる事が分かった。本手法を用いて、(1)Fe_{0.7}Co_{0.3}-4 wt%Si コアシェル型金属ナノ粒子（ミル前）、(2)ミル後、(3)H₂-450°C・10 分熱処理後の Halder-Wagner プロットを行った結果を図 4.10 に示す。ミルによって、結晶粒径は 65 nm から 9 nm と低減するが、一方で結晶歪みは 0.07%から 0.46%と増加する事が分かった。これに対して、ミル後に H₂-450°C・10 分の熱処理を行うと、結晶粒径は 12 nm で、結晶歪みは 0.23%と半減する事が分かった。

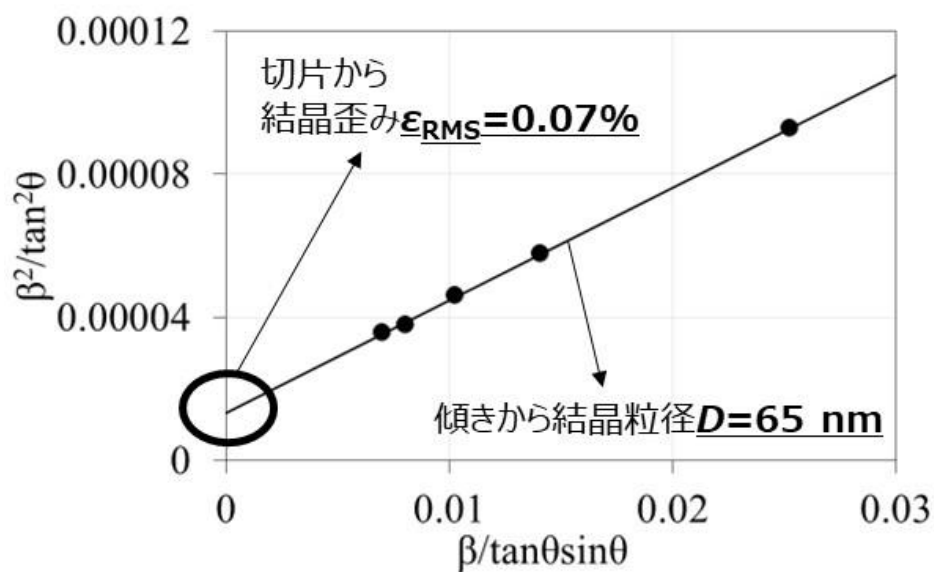
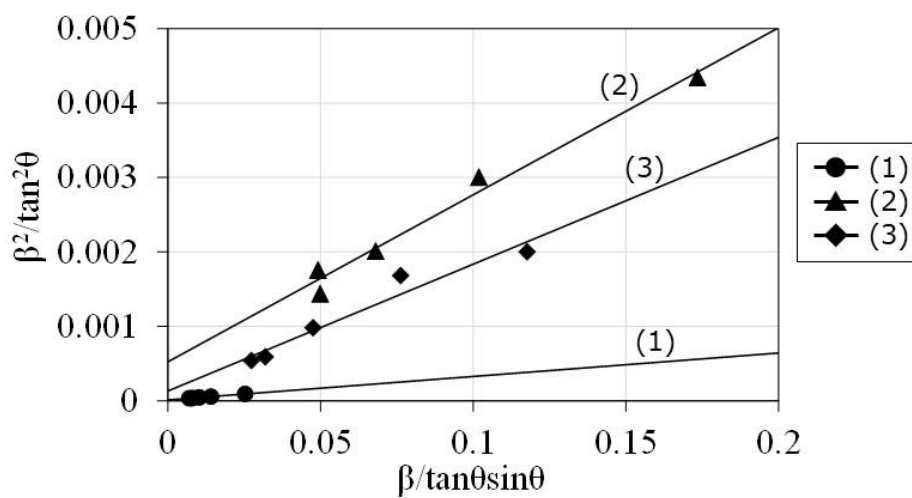


図 4.9 Fe_{0.7}Co_{0.3}-4 wt%Si コアシェル型金属ナノ粒子の Halder-Wagner プロット ²⁸⁰⁾



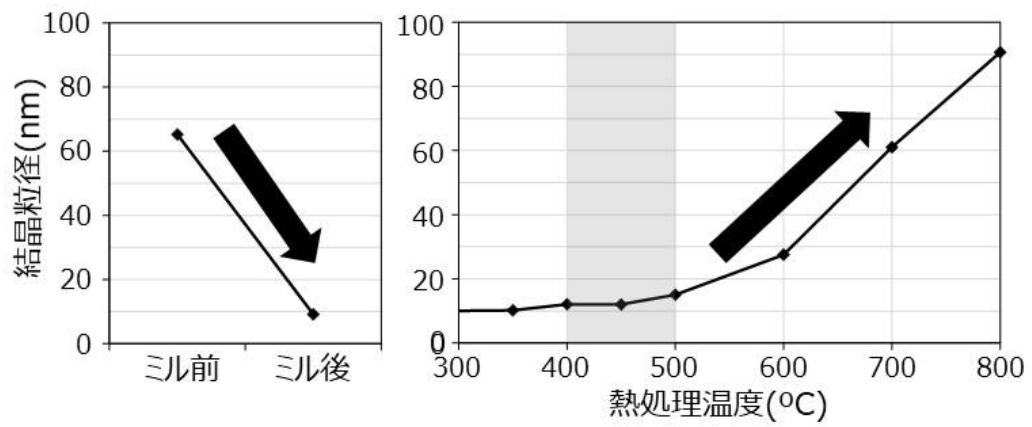
| | 結晶粒径D(nm) | 結晶歪み ϵ_{RMS} (%) |
|-----|-----------|----------------------------------|
| (1) | 65 | 0.07 |
| (2) | 9 | 0.46 |
| (3) | 12 | 0.23 |

図 4.10 (1)Fe_{0.7}Co_{0.3}-4 wt%Si コアシェル型金属ナノ粒子（ミル前）、(2)ミル後、(3)H₂-450°C · 1 h 熱処理後（＝ナノグラニューラー型金属ナノ粒子に相当）の Halder-Wagner プロット ²⁸⁰⁾

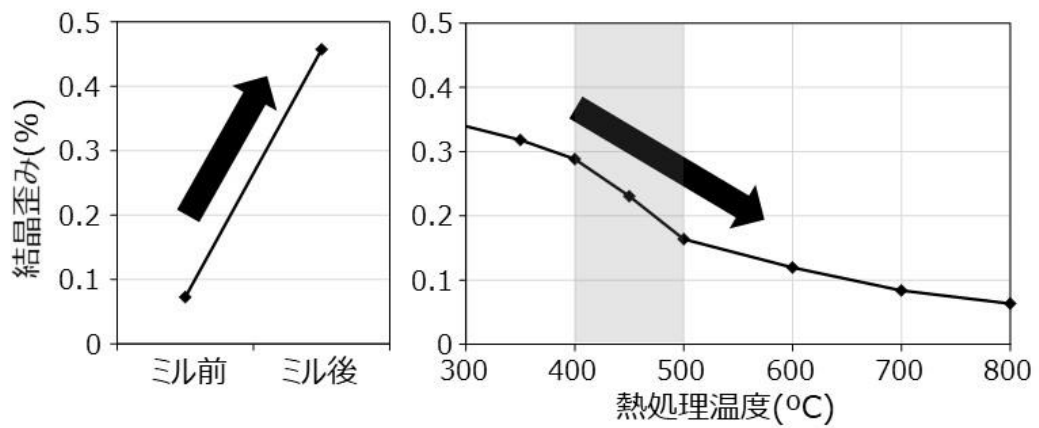
以上の様に、ナノグラニューラー型金属/複合材料はプロセス条件によって、結晶粒径と結晶歪みは大きく変化する事が分かったため、熱処理温度に対してどう変化するか詳細に調査した。図 4.11 に、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{-4 wt\%Si}$ コアシェル型金属ナノ粒子（ミル前）、ミル後、ミル後の熱処理における、(1)結晶粒径、(2)結晶歪み、(3)保磁力の変化を示す。なお、熱処理時間は 1 h であった。結晶粒径は、ミルによって大幅に低減した後、熱処理によって増加したが、 500°C までは大きく増加はしなかった。その後、 600°C 以上で大きく増加した。一方で、結晶歪みは高温ほど低減し、特に $400^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 付近で大きく低減する事が分かった。保磁力は、ミルによって大幅に低減したが、これは結晶粒径が大幅に低減した事によってもたらされたと考えられる（結晶歪みは増加し保磁力を増加させる方向に働くが、結晶粒径が大幅に低減した効果の方が大きかったと考えられる）。その後 450°C までは、熱処理温度を増加させると低結晶粒径を維持しながら結晶歪みが低減するため保磁力は低減した。一方で、 450°C 以上においては、熱処理温度を増加させると結晶歪みは低減するが結晶粒径が大幅に増加するため、結晶歪み低減の影響よりも結晶粒径増加の影響の方が大きく、保磁力は増加に転じる事が分かった。以上の事から、低結晶粒径を維持しながら結晶歪みを低減するためには、 $400^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲での熱処理が好ましく、 450°C において最小保磁力が得られる事が分かった。なお、本結果は熱処理時間 1 h の場合の結果であり、熱処理時間が変わると最適な熱処理温度は変わる可能性がある。また、 H_2 流量やサンプル量によっても最適な熱処理温度は変わる可能性がある。“本実験条件においては” 450°C が最適温度であった、という事に注意する必要がある。重要な事は、低結晶粒径を維持しながら結晶歪みを低減させる事であり、それを可能にする熱処理条件を選択する事によって低保磁力が得られる。本研究では、ミル前において保磁力は 504 Oe あったが、ミル後には 118 Oe まで大幅に低減した。これは、結晶粒径がミルによって 65 nm から 9 nm に低減し、磁性金属ナノ粒子間の磁気相互作用が働いた結果と考えられる。また、ミル後に熱処理を行うと、結晶歪みが約 0.46% から低減していくのに伴い、保磁力は更に低減した。熱処理温度 450°C の時、保磁力は最小値 26 Oe が得られた（結晶粒径 12 nm、結晶歪み 0.23%）。つまり、 450°C の熱処理前後においては、結晶粒径は 9 nm \rightarrow 12 nm、結晶歪みは 0.46% \rightarrow 0.23%、保磁力は 118 Oe \rightarrow 26 Oe となり、低結晶粒径をある程度保持したまま、結晶歪みが半減した事によって、保磁力が大幅に低減する事が分かった（本研究での目標保磁力 30 Oe 以下を達成）。表 4.1 には、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{-4 wt\%Si}$ コアシェル型金属ナノ粒子のミル前、ミル後、熱処理後の結晶粒径と保磁力をまとめたものを、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{-22 wt\%Si}$ コアシェル型金属ナノ粒子の場合との比較で載せてある。なお、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{-4 wt\%Si}$ 組成では金属 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 相の充填率は約 78 vol% であり、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{-22 wt\%Si}$ 組成では金属 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 相の充填率は約 40 vol% である。また、熱処理は、保磁力が最小となる温度で実施した（ $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{-4 wt\%Si}$ 組成では 450°C で保磁力は最小となり、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{-22 wt\%Si}$ 組成では 400°C で保磁力は最小となった）。表 4.1 から、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{-22 wt\%}$ 組成では、ミル後の結晶粒径は約 11 nm と小さく、熱処理で歪みを除去した後の結晶粒径も約 12 nm と小さかったに

も関わらず保磁力はミル後で 572 Oe、熱処理後で 476 Oe と非常に大きかった。これは、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 相の充填率が約 40 vol%と低く、磁氣的に孤立した状態に近かったため（図 4.2(2)TEM 写真参照）、粒子がナノサイズ化しても粒子間で磁気相互作用が強く働かなかったためだと考えられる。これに対して、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -4 wt%Si 組成では、粒子がナノサイズ化し、且つ、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 相の充填率が約 78 vol%と大きく、粒子間距離が短くなったため、粒子間で磁気相互作用が強く働き、それによって保磁力が大幅に低減したものと考えられる。すなわち、金属ナノ粒子を高密度に充填したナノグラニューラー構造を実現する事によって、「ナノ粒子間の磁気相互作用で低保磁力を実現」という金属ナノ粒子の特異な性質を発現させる事ができたと考えられる。

(1)結晶粒径



(2)結晶歪み



(3)保磁力

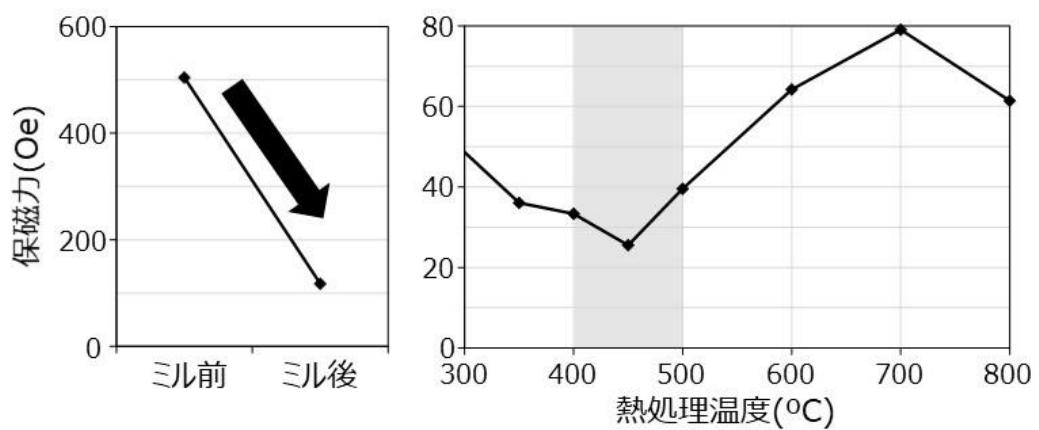


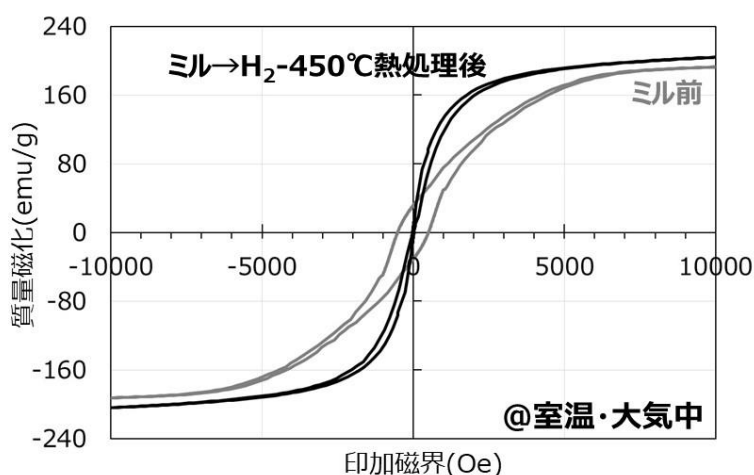
図 4.11 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{-4 wt\%Si}$ コアシェル型金属ナノ粒子 (ミル前)、ミル後、ミル後 (=ナノグラニューラー型金属ナノ粒子に相当) の熱処理における、(1)結晶粒径、(2)結晶歪み、(3)保磁力の変化²⁸⁰⁾。なお、熱処理時間はいずれも 1 h であった

表 4.1 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -4 wt%Si、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -22 wt%Si コアシェル型金属ナノ粒子のミル前、ミル後、熱処理後（＝ナノグラニューラー型金属ナノ粒子に相当）の結晶粒径と保磁力
280)

| | $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -4 wt%Si ($\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 相の充填率約 78 vol%) | | | $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -22 wt%Si ($\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 相の充填率約 40 vol%) | | |
|----------|---|-----|----------|--|-----|----------|
| | ミル前 | ミル後 | 450℃熱処理後 | ミル前 | ミル後 | 400℃熱処理後 |
| 結晶粒径(nm) | 65 | 9 | 12 | 26 | 11 | 12 |
| 保磁力(Oe) | 504 | 118 | 26 | 264 | 572 | 476 |

4. 5 ナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の磁気特性

図 4.12 に $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -4 wt%Si ナノグラニューラー型金属ナノ粒子のミル前（コアシェル型金属ナノ粒子に相当）とミル→ H_2 -450℃ 熱処理後の静磁気特性、および、結晶粒径・飽和磁化・保磁力結果のまとめを示す（結晶粒径、保磁力は前述の表 4.1 でも示した）。なお、静磁気特性は室温・大気中で測定を行った。図 4.12 から、ミル→ H_2 -450℃ 熱処理によって、保磁力 26 Oe が得られただけでなく（本研究での目標保磁力 30 Oe 以下を達成）、飽和磁化に関しても、 H_2 -450℃ 熱処理後において 210 emu/g と非常に大きい値が得られる事が分かった。つまり、酸化しやすいナノグラニューラー型の材料でありながら、室温・大気中においても酸化せず高飽和磁化が得られる事が分かった。



| | 結晶粒径(nm) | 飽和磁化(emu/g) | 保磁力(Oe) |
|----------------------------|----------|-------------|---------|
| ミル前 | 65 | 196 | 504 |
| ミル→ H_2 -450℃熱処理後 | 12 | 210 | 26 |

図 4.12 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ -4 wt%Si ナノグラニューラー型金属ナノ粒子のミル前（コアシェル型金属ナノ粒子に相当）とミル→ H_2 -450℃ 熱処理後（ナノグラニューラー型金属ナノ粒子に相当）の静磁気特性、結晶粒径・飽和磁化・保磁力（室温・大気中測定）²⁸⁰⁾

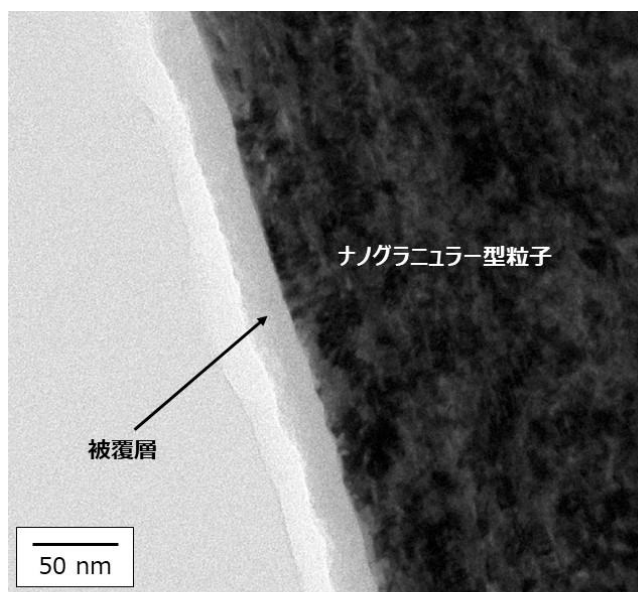
更に保磁力を下げるために、結晶磁気異方性の小さな FeNi 系においても同様の検討を行った。表 4.2 に、Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si コアシェル型金属ナノ粒子 (Fe_{0.5}Ni_{0.5} 相の充填率約 78 vol%) のミル前、ミル後、熱処理後の結晶粒径と保磁力を示す。なお、熱処理は、保磁力が最小となる温度で実施した。Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si 組成においても、Fe_{0.7}Co_{0.3}-4 wt%Si 組成と同様に、磁性金属相の充填率が約 78 vol%と大きいため、ミル後、ミル→熱処理後において、ナノサイズ化するのに伴い、保磁力も大幅に低減した。なお、熱処理後の保磁力としては 10 Oe と非常に小さい値が得られる事が分かった。Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si 組成では、Fe_{0.7}Co_{0.3}-4 wt%Si 組成と比べて、ミル前、ミル後、熱処理後の全ての工程において、保磁力が低かったが、これは、Fe_{0.5}Ni_{0.5} 相の結晶磁気異方性が Fe_{0.7}Co_{0.3} 相の結晶磁気異方性よりも小さいためであると考えられる (保磁力は結晶磁気異方性と相関があり、一般に、結晶磁気異方性が小さいと保磁力は小さくなる) ²⁸⁴⁾⁻²⁸⁵⁾。

表 4.2 Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si コアシェル型金属ナノ粒子のミル前、ミル後、熱処理後 (= ナノグラニューラー型金属ナノ粒子に相当) の結晶粒径と保磁力 ²⁸⁰⁾

| | Fe _{0.5} Ni _{0.5} -4 wt%Si (Fe _{0.5} Ni _{0.5} 相の充填率約 78 vol%) | | |
|----------|--|-----|-----------|
| | ミル前 | ミル後 | 360°C熱処理後 |
| 結晶粒径(nm) | 33 | 9 | 11 |
| 保磁力(Oe) | 111 | 36 | 10 |

ナノグラニューラー型 Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si 金属ナノ粒子の保磁力は、表面にナノレベルの非磁性酸化物被覆層を形成させると、更に低減する。薄膜の分野では、複数の磁性層の間に非磁性層を挟んだ多層膜構造にする事によって、磁壁・磁区構造がエネルギー的に安定な状態に変わり、これによって低保磁力化する事が知られている ²⁸⁶⁾⁻²⁸⁸⁾。この現象を粒子に応用すると、同じように低保磁力化が起こるのではないかと期待し、粒子への表面被覆を検討した。本章で合成したナノグラニューラー型金属ナノ粒子はマクロ的には扁平状の形状をしており、疑似的な薄膜と考える事ができる。このような扁平状粒子の表面に非磁性酸化物被覆層を形成し、被覆した粒子が集合すると、疑似的な多層膜構造ができる。これによって、保磁力を低減できるのではないかと考え、非磁性酸化物の SiO₂ 層の被覆を行った。なお、被覆は、ゾルゲル反応を用いて実施した。図 4.13 に、ナノグラニューラー型 Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si 粒子の表面に SiO₂ 層を被覆した時の TEM 写真及び、被覆層の EDX 分析結果を示す。図 4.13 から、ナノグラニューラー型粒子の表面に均一に SiO₂ 膜が形成されている事が分かった。次に、図 4.14 に、ナノグラニューラー型 Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si 粒子の表面に SiO₂ 層を被覆した場合と被覆なしの場合の熱処理温度と保磁力の関係を示す。なお、SiO₂ 層を被覆した場合は、被覆なしの状態において 360°C で熱処理を行った後 (被覆なしの状態) で最小保

磁力が得られる温度が 360°C であったため、360°C で熱処理を実施)、SiO₂ 被覆を施し、その後、再度熱処理を実施した。図 4.14 は、その再度の熱処理温度での保磁力変化である（つまり熱処理としては合計 2 回実施）。被覆なしの場合は、熱処理は 1 回だけである。図 4.14 から、SiO₂ 被覆を行なう事によって、最小保磁力値 8.7 Oe が得られており（熱処理温度 400°C の時）、被覆なしの最小保磁力値 10.49 Oe（約 10 Oe）（熱処理温度 360°C の時）と比べて、低減できる事が分かった。この保磁力低減効果は、ナノグラニューラー型粒子に酸化物層を被覆させる事によって発現した複合化の特異的な効果と考える事ができる。



被覆層のEDX分析

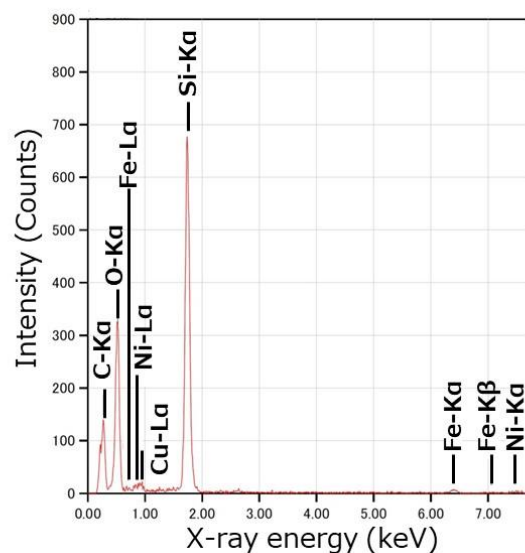


図 4.13 ナノグラニューラー型 Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si 粒子の表面に SiO₂ 層を被覆した時の TEM 写真及び、被覆層の EDX 分析結果 ²⁸⁰⁾

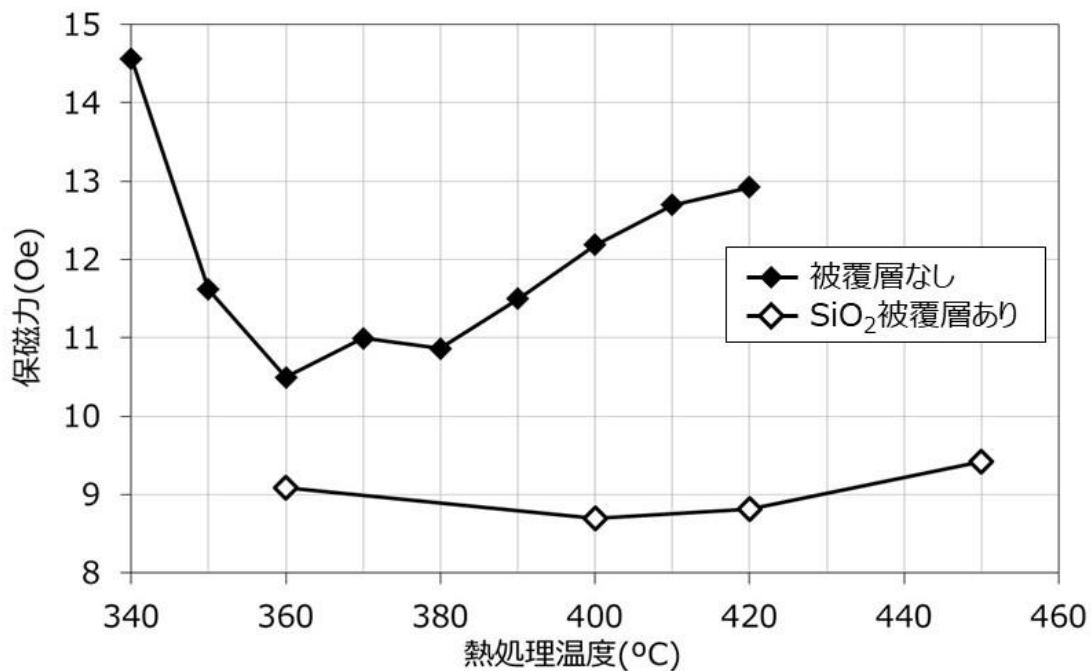


図 4.14 ナノグラニューラー型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ -4 wt%Si 粒子の表面に SiO_2 層を被覆した場合と被覆なしの場合の熱処理温度と保磁力の関係²⁸⁰⁾

合成したナノグラニューラー型金属/酸化物粒子は、バルク化する事も容易である。図 4.15 に、ナノグラニューラー型金属/酸化物粒子を配向して充填させたバルク体の写真を示すが、数 mm 級のバルク体を簡単に合成できる事が分かった。図 4.16 に、合成したナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si、FeCo-4 wt%Si 金属/酸化物軟磁性複合材料の静磁気特性を示す。なお、ナノグラニューラー型金属/酸化物粒子の飽和磁化はバルク化プロセス前後で変化なく安定していた。図 4.16 には、比較のために、既存の NiZn フェライトの静磁気特性を載せてある。図 4.16 から、ナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si、FeCo-4 wt%Si 金属/酸化物軟磁性複合材料は、既存 NiZn フェライトよりも飽和磁化が大きい事が分かった。飽和磁化は、既存 NiZn フェライト (0.41 T) < ナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si (0.70 T) 複合材料 < ナノグラニューラー型 FeCo-4 wt%Si 複合材料 (0.94 T)、の順で大きかった (FeCo 系バルク体において既存フェライト材料の 2 倍以上の飽和磁化を実現)。飽和磁化が大きいという事は、高磁界を印加しても磁気飽和しにくい事を意味しているため、磁気デバイス・システムをハイパワー化・小型化できる可能性を有している。

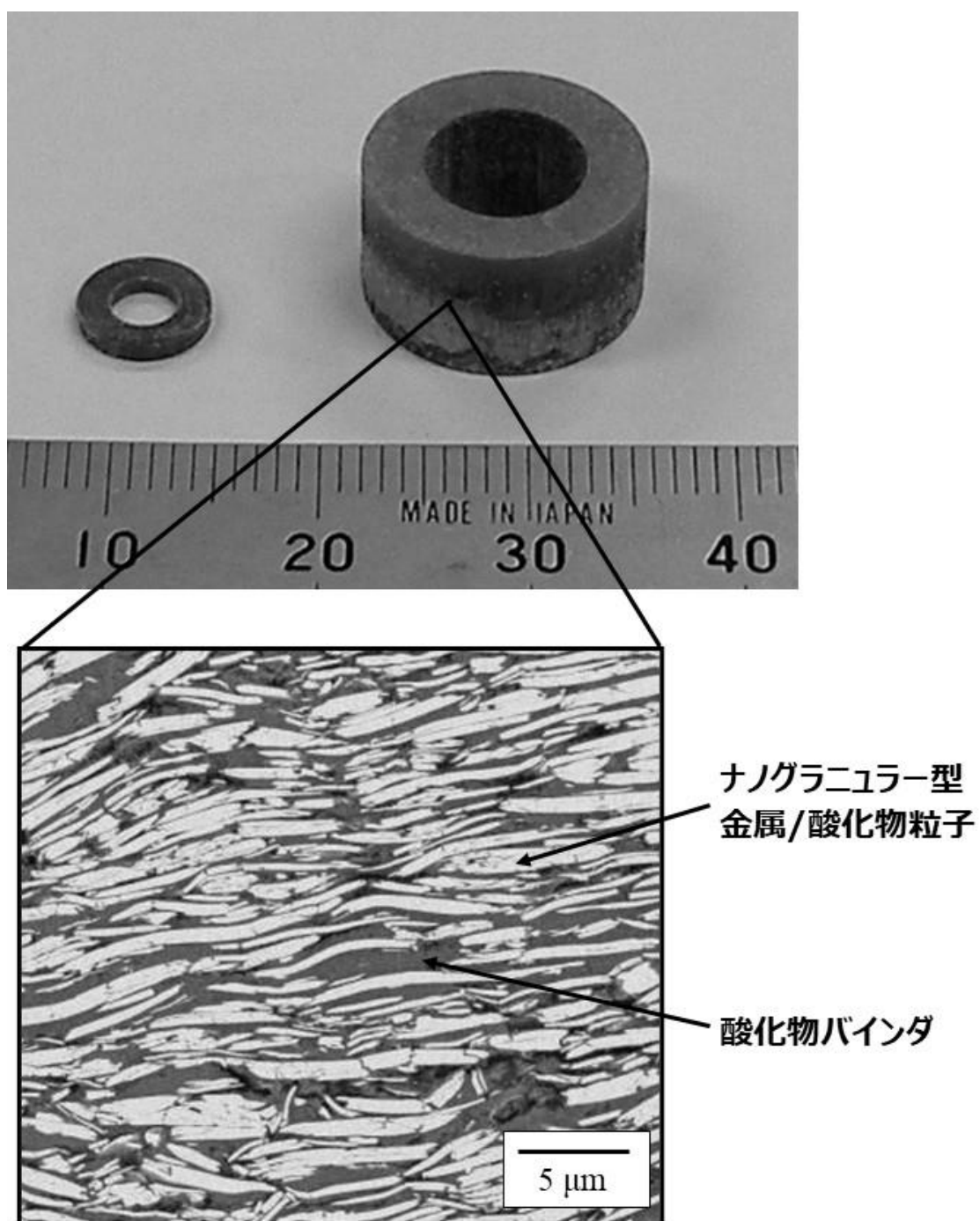


図 4.15 ナノグラニューラー型金属/酸化物粒子を配向して充填させたバルク体の写真²⁷⁹⁾

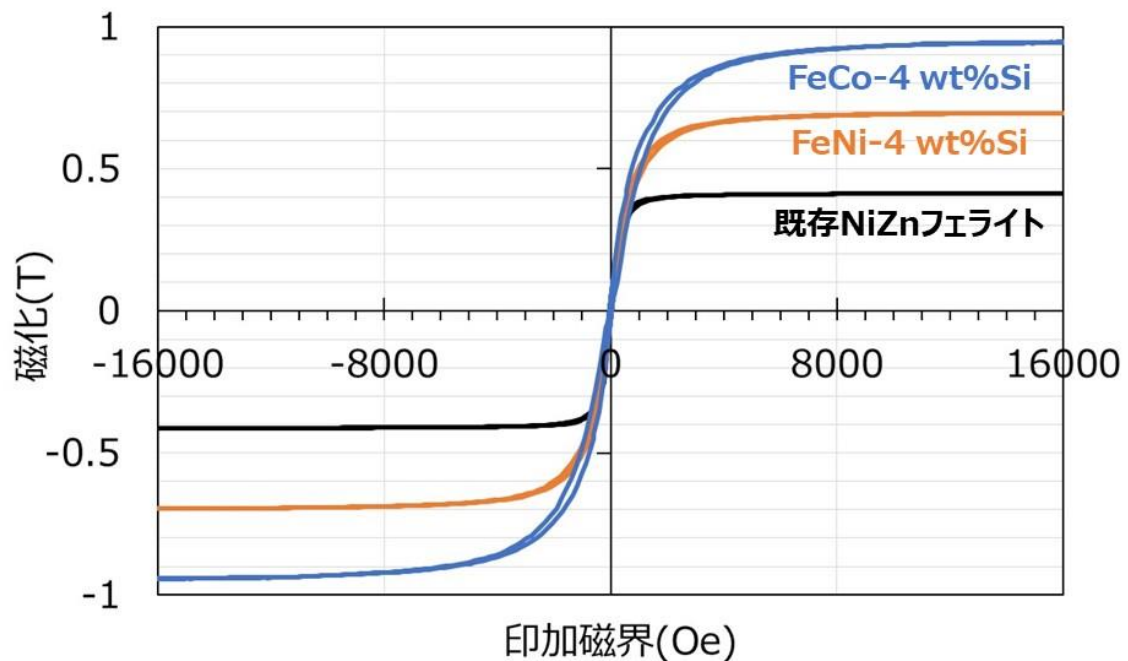


図 4.16 ナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si、FeCo-4 wt%Si 複合材料、既存 NiZn フェライトの静磁気特性

次に、合成したナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の高周波磁気特性を調査した。図 4.17 に、ナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si、FeCo-4 wt%Si 金属/酸化物軟磁性複合材料、既存 NiZn フェライトの高周波磁気特性を示す。図 4.17 から、比較用の既存 NiZn フェライトが約 20 MHz まで低損失を維持しているのに対して、ナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si 複合材料は約 40 MHz まで、ナノグラニューラー型 FeCo-4 wt%Si 複合材料は約 60 MHz まで低損失を維持している事が分かった。表 4.3 に、ナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si、FeCo-4 wt%Si 複合材料、既存 NiZn フェライトの飽和磁化と高周波磁気損失をまとめる。表 4.3 から、合成したナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料は、既存 NiZn フェライトよりも大幅に高い飽和磁化を有し、数十 MHz まで低い磁気損失を有する事が分かった。すなわち、MHz 帯ハイパワー小型磁気デバイス・システムに適した材料と考える事ができる。

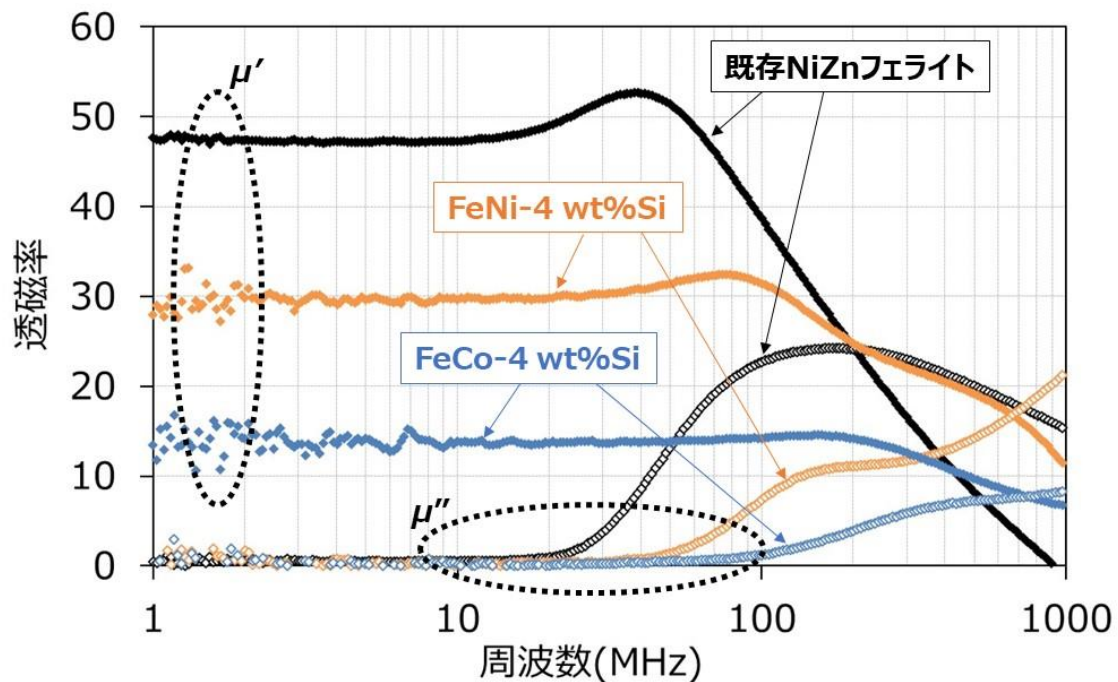


図 4.17 ナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si、FeCo-4 wt%Si 複合材料、既存 NiZn フェライトの高周波磁気特性²⁷⁹⁾

表 4.3 ナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si、FeCo-4 wt%Si 複合材料、既存 NiZn フェライトの飽和磁化と高周波磁気損失²⁷⁹⁾

| | 飽和磁化(T) | 高周波磁気損失 |
|---------------------------------|---------|---------------|
| 既存 NiZn フェライト | 0.41 | ～20 MHz まで低損失 |
| ナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si 複合材料 | 0.70 | ～40 MHz まで低損失 |
| ナノグラニューラー型 FeCo-4 wt%Si 複合材料 | 0.94 | ～60 MHz まで低損失 |

4. 6 まとめ

本章では、バルク化が容易な方法でありながら、金属ナノ粒子が均質で、且つ、高密度に分散したナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成方法として、ナノサイズのコアシェル型金属ナノ粒子（金属コア@酸化物シェル）を原料に用いたミル法を提案した。既存の合成方法は粒径数 μm の原料粉をミルで複合化する方法であるが、これに対して、ナノサイズのコアシェル型金属ナノ粒子を原料に用いる事によって、金属/酸化物の相

分離が著しく促進されることが分かった。また、本方法は、FeCoSi、FeCoAl、FeNiSi、FeNiAl 等様々な組成においても有効であることが分かった。なお、ミルによる複合化では材料に結晶歪みが多く蓄積されるが、結晶歪みは熱処理によってある程度解放する事ができる事が分かった。Fe_{0.7}Co_{0.3}-4 wt%Si 組成において、低粒径を維持しながら結晶歪みを解放させる事によって、保磁力は 504 Oe から 26 Oe に大幅に低減した（本研究での目標保磁力 30 Oe 以下を達成）。これは、金属粒子がナノサイズ化し、且つ、粒子間距離が短くなり、粒子間で磁気相互作用が強く作用した結果であり、金属ナノ粒子の特異的な性質を発現させる事ができた、と言うことができる。また、組成を Fe_{0.7}Co_{0.3}-4 wt%Si から Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si に変える事によって最小保磁力値は更に低減し、10 Oe の最小保磁力値を得る事ができた。なお、Fe_{0.5}Ni_{0.5}-4 wt%Si ナノグラニューラー粒子の表面に非磁性 SiO₂ 酸化物被覆層を形成する事によって、保磁力は更に低減し、最小保磁力値 8.7 Oe を得た。これは、ナノグラニューラー型粒子に酸化物層を被覆させる事によって発現した複合化の特異的な効果と考える事ができる（磁壁・磁区構造がエネルギー的に安定な状態に変わり、これによって低保磁力化が起こったと考えられる）。また、合成したナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料は、ナノグラニューラー構造を反映して単粒子内部において電流の流れがミクロ的に分断され、高い電気抵抗率を示す事が分かった。なお、合成したナノグラニューラー型金属/酸化物粒子は、バルク化も容易で、数 mm 級のバルク体を酸化する事なく安定に合成できる事が分かった。

合成したナノグラニューラー型 FeNi-4 wt%Si、FeCo-4 wt%Si 金属/酸化物軟磁性複合材料は、既存 NiZn フェライトよりも大幅に高い飽和磁化を有し、数十 MHz まで低い磁気損失を有する事が分かった。すなわち、MHz 帯ハイパワー小型磁気デバイス・システムに適した軟磁性材料である事が分かった。

第5章 ～kHz 帯向け非晶質金属粒子を用いて磁気異方性を付与した金属/酸化物軟磁性複合材料の合成

5.1 緒言

第2章で述べた様に、～kHz 帯において、磁束の3次元制御、および、低損失化を実現するためには、扁平状の非晶質磁性金属粒子を絶縁性マトリックス中に分散させた複合材料で、3軸方向に磁気異方性を付与させた構造が有効である。なお、これまで、非晶質金属薄帯においては、磁場中熱処理によって面内に磁気異方性が付与される事は報告されている。本研究では、これを複合材料で実現する事を目指した²⁸⁹⁾⁻²⁹¹⁾。本章では、非晶質金属薄帯での先行研究での標準的な FeCoBSi 組成をベースに、金属/酸化物軟磁性複合材料において組成、および、磁場中熱処理条件を最適化した。

5.2 実験方法

実験方法について説明する。まず、単ロール急冷装置（日新技研(株)製 NEV-A05）で、非晶質金属薄帯を合成した。図 5.1 に、単ロール急冷装置による非晶質金属薄帯合成に関する模式図を示す。原料の FeCoBSi を熔融し、高速回転している金属ロール上に滴下する事によって、急冷された非晶質金属薄帯が合成される（高速回転させる事によって急冷が可能となる）。次に、得られた薄帯をミルサー装置（岩谷産業(株)製 IFM-800DG）で粉碎し、非晶質金属粒子を得た。その後、Bi-Zn-B-O 酸化物バインダと混合し、磁場中成型を行った後、ホットプレス成型（大亜真空(株)製 3143605）を行った。代表的なホットプレス成型条件は、真空中 440°C・172 MPa であった。その後、真空中～520°C で磁場中熱処理を実施し（東英工業(株)製 VSM-5 使用）、金属/酸化物複合材料を合成した。材料の微細構造解析は、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM、(株)日立ハイテクノロジーズ製 SU8020）による組織観察、X線回折装置（X-ray diffraction: XRD、(株)リガク製 SmartLab(9 kW)XG）による結晶相・結晶粒径評価を行った。結晶化挙動解析は、示差走査熱量測定装置（Differential Scanning Calorimetry: DSC、NETZSCH Japan(株)製 STA 449 F3 Jupiter®）を用いて結晶化温度を評価した。磁気特性評価は、試料振動型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer: VSM、東英工業(株)製 VSM-5）を用いて静磁気特性評価を行った。また、BH アナライザ装置（岩崎通信機(株)製 SY-8232）で、5～160 mT・100 Hz～10 MHz の範囲で磁気損失を評価した。

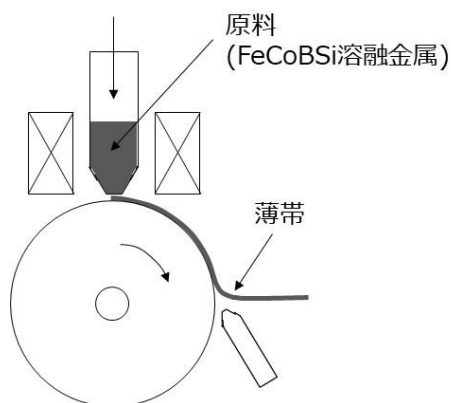


図 5.1 単ロール急冷装置による非晶質金属薄帯合成に関する模式図

5. 3 磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料の合成

合成した非晶質金属薄帯の写真と XRD パターンを図 5.2 に示す。図 5.2 の XRD パターンでは最強線ピークのみ確認され、Scherrer の式から結晶粒径を見積もると約 1 nm とほぼ非晶質である事が分かった（完全な非晶質ではないがここでは非晶質と呼ぶ）。

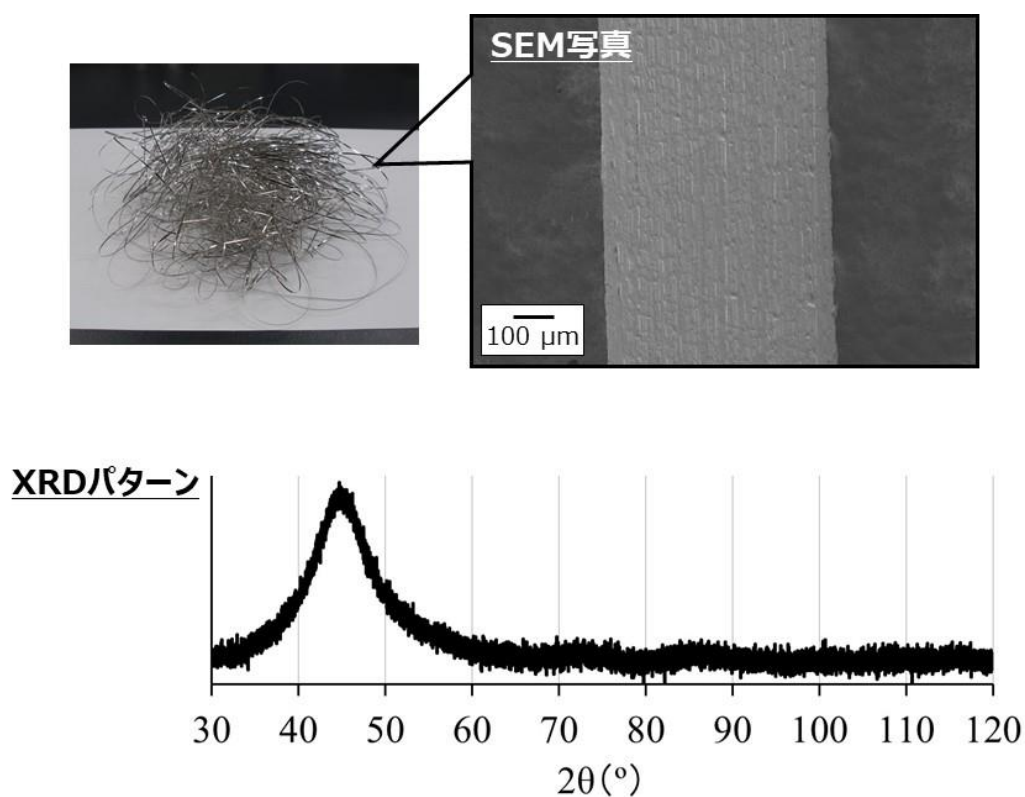


図 5.2 合成した非晶質金属薄帯の写真と XRD パターン²⁸⁹⁾

得られた非晶質金属薄帯を粉砕する事によって、扁平状の非晶質金属粒子を得た。なお、粉砕した扁平状の非晶質金属粒子は、 $150\sim 250\ \mu\text{m}$ で分級を行った。図 5.3 に、合成した扁平状の非晶質金属粒子の SEM 写真を示す。図 5.3 から、扁平状の非晶質金属粒子の厚さは約 $15\ \mu\text{m}$ である事が分かった。

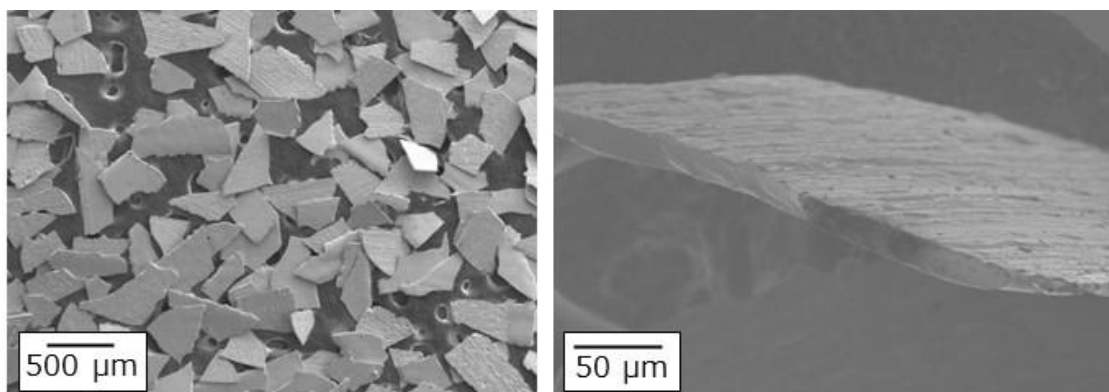


図 5.3 合成した扁平状の非晶質金属粒子の SEM 写真²⁸⁹⁾

次に、非晶質金属粒子の熱処理時の結晶化挙動を調査した。図 5.4 に、扁平状の非晶質金属粒子の熱処理前、熱処理 (460°C 、 480°C 、 500°C) 後の XRD パターンを示す。 460°C までは XRD パターンはほとんど変わらず、非晶質が維持されている事が分かった。熱処理温度が 480°C になると、結晶化が始まり *bcc* の FeCoSi 相の結晶相が出現し、 500°C になると更に Fe_2B もしくはそれと類似の結晶相が出現する事が分かった。つまり、合成した非晶質金属粒子は 460°C までは非晶質性が維持されるが、それより高い温度になると結晶化が始まる事が分かった。

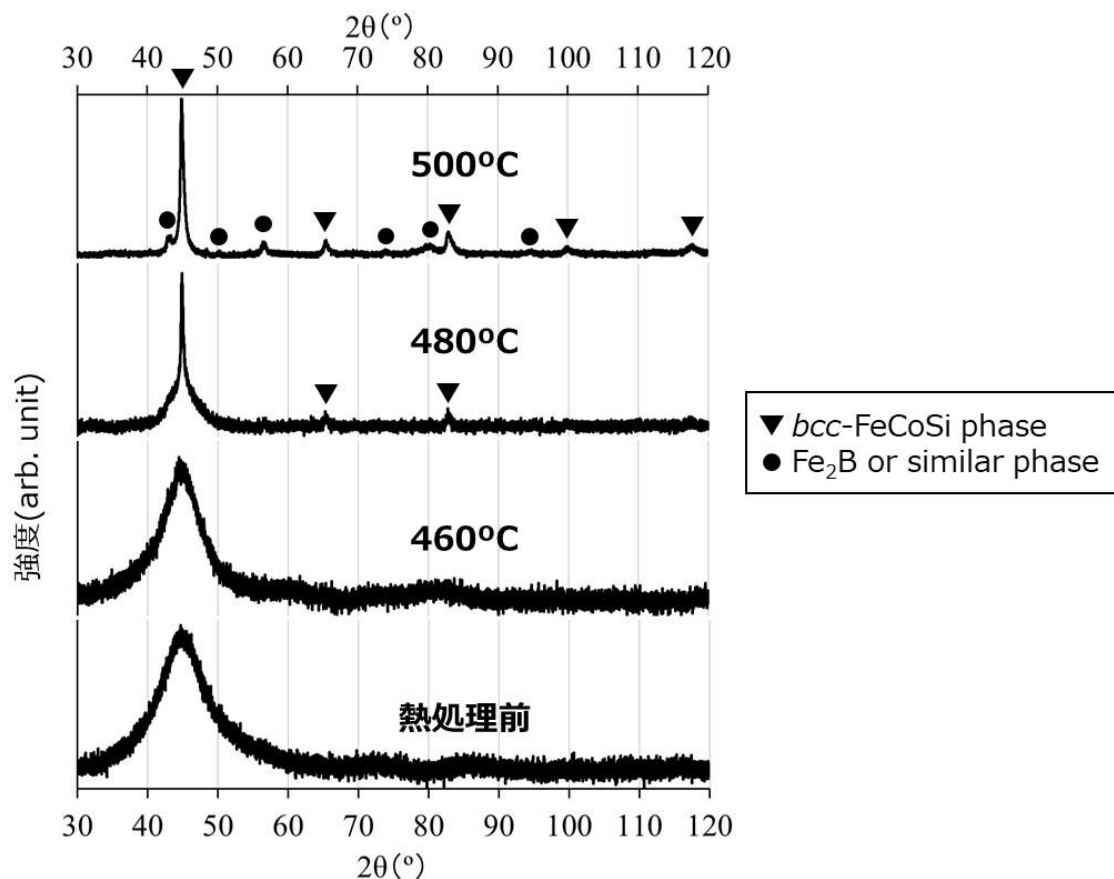


図 5.4 扁平状の非晶質金属粒子の熱処理前、熱処理（460°C、480°C、500°C）後の XRD パターン²⁸⁹⁾

得られた扁平状の非晶質金属粒子をバインダと混合し成型した後、磁場中熱処理を行い、金属/酸化物軟磁性複合材料を得た。図 5.5 に、合成した金属/酸化物軟磁性複合材料の写真、断面 SEM 写真を示す。図 5.5 から、扁平状の非晶質金属粒子が配向した複合材料を合成出来ている事が分かった。

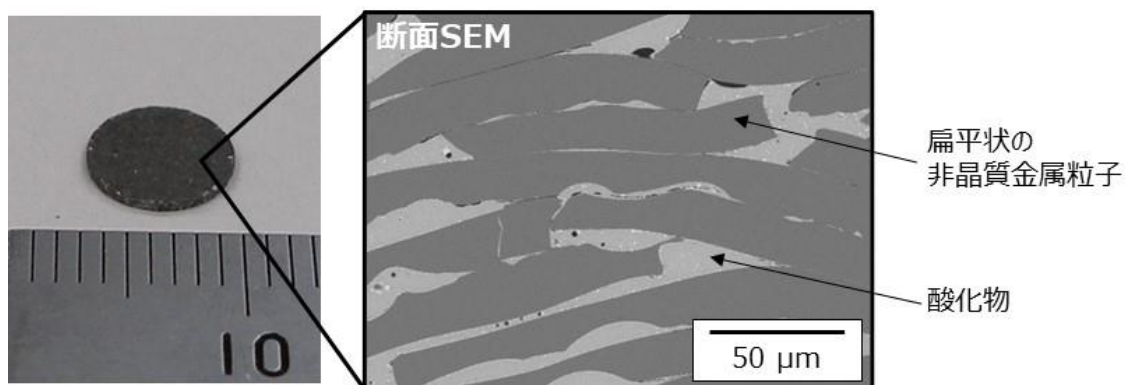


図 5.5 合成した金属/酸化物軟磁性複合材料の写真、断面 SEM 写真

次に、金属/酸化物軟磁性複合材料の磁場中熱処理時の磁気特性変化について調査した。ここでは、高耐熱性 Bi-Zn-B-O 酸化物バインダを用いた複合材料で磁場中熱処理を実施し、磁場中熱処理によって面内方向で磁氣的性質に差が生じるか（すなわち磁気異方性が発現するか）調査を行った。図 5.6 に、金属/酸化物軟磁性複合材料における容易軸方向と困難軸方向を表した模式図を示す。金属/酸化物軟磁性複合材料に含まれる扁平状の非磁性金属粒子は配向しており、扁平面内で磁気異方性を有する場合、容易軸方向と困難軸方向（容易軸方向と直交する方向）が存在する。磁場中熱処理は、容易軸方向に磁場を印加した状態で実施した。図 5.7 に、金属/酸化物軟磁性複合材料の磁場中熱処理時の保磁力変化を示す。図 5.7 から、どの温度においても容易軸方向の保磁力と困難軸方向の保磁力とで差があり（容易軸方向の保磁力の方が困難軸方向の保磁力よりも低かった）、磁気異方性が付与されている事を示唆する結果が得られた。熱処理温度増加とともに保磁力は低下し、460°C の時最小値を取る事が分かった。熱処理を行なう事によって、材料に印加されている歪みが解放され、それに伴い保磁力は低下したと考えられる。熱処理温度が 480°C 以上になると、保磁力は増加に転じるが、これは、図 5.4 から分かる様に、結晶化が始まり、非晶質性が失われ始めたためと考えられる。熱処理前においては容易軸方向と困難軸方向の保磁力差はそれ程大きくなかったが、460°C で熱処理を行なう事によって、保磁力差は大きくなる事が分かった（保磁力の絶対値としては大きく低減し、困難軸方向の保磁力は容易軸方向の保磁力に対して約 2 倍程度だった）。以上の結果から、結晶化が起こらない温度で、且つ、出来る限り高温であるほど磁気異方性は付与され易い事が分かった。結果として、金属/酸化物軟磁性複合材料で磁気異方性の付与を初めて確認する事ができた。

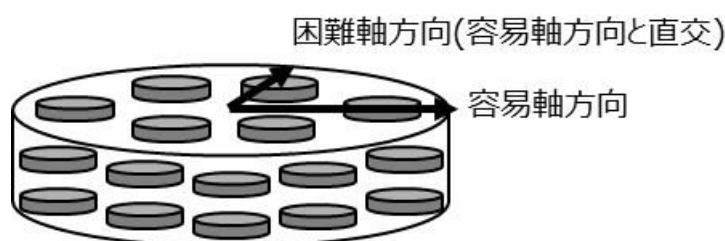
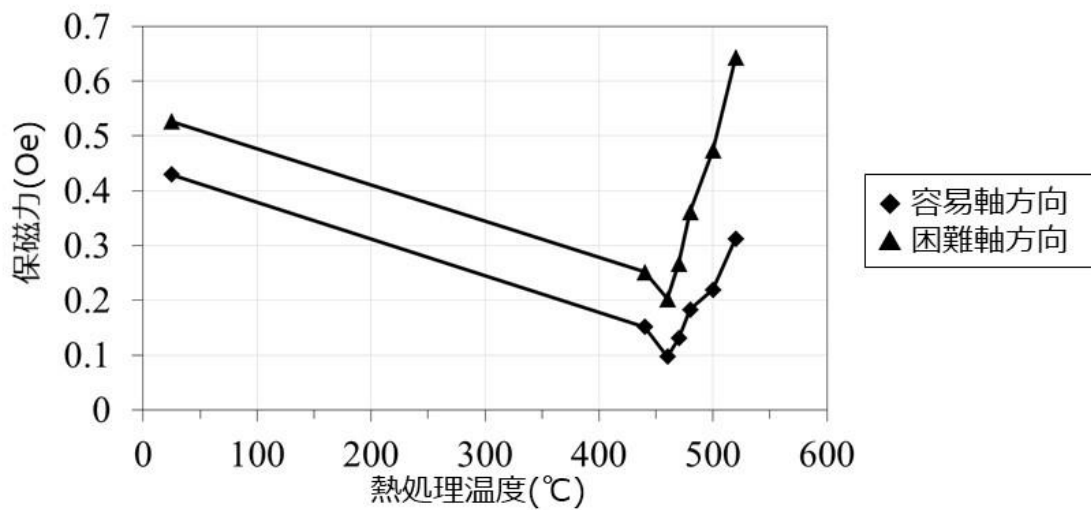


図 5.6 金属/酸化物軟磁性複合材料における容易軸方向と困難軸方向を表した模式図

(1)磁場中熱処理温度と保磁力の関係



(2)磁場中熱処理前と460℃熱処理後の保磁力比較

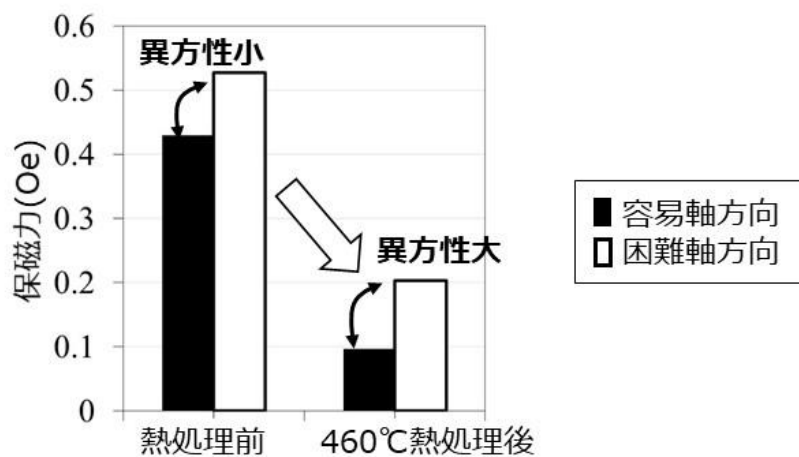


図 5.7 金属/酸化物軟磁性複合材料の(1)磁場中熱処理温度と保磁力の関係、(2)磁場中熱処理前と 460℃ 熱処理後の保磁力比較 ²⁸⁹⁾

5. 4 組成・熱処理条件が磁気異方性に及ぼす影響

本研究での非晶質金属粒子の組成は FeCoBSi 系であり、これは薄帯での先行研究と同じ組成系である。薄帯においては、非晶質相安定性の観点から、Si よりも B の方が好ましく、また、Co 量に応じて結晶化温度が変わる事が報告されている ²⁹²⁾⁻²⁹⁵⁾。また、磁気異方性付与の観点からは、Co 量に応じて磁気異方性が変わる事も報告されている ¹³⁸⁾。そこで、本研究においても、これらの知見を参考に、Co 割合、B 割合が磁気異方性に及ぼす影響を調査した。

I. Co 割合の影響

表 5.1 に検討したサンプル 3 種（サンプル A、B、C）の組成と Co 割合を示す。

表 5.1 サンプル 3 種（サンプル A、B、C）の組成と Co 割合 ²⁹⁰⁾

| | Fe : Co : B : Si (at%) | Co/(Fe+Co) (at%) |
|--------|--------------------------|------------------|
| サンプル A | 75.0 : 0 : 18.7 : 6.3 | 0 |
| サンプル B | 52.5 : 22.5 : 18.7 : 6.3 | 30 |
| サンプル C | 29.9 : 45.0 : 18.7 : 6.4 | 60 |

図 5.8 に、Co 割合と結晶化温度の関係を示す。結晶化温度は、DSC 測定で、結晶化に伴う発熱ピークから算出した（サンプル A、B、C いずれにおいても、熱処理温度を上げると発熱ピークが観測された。これは、非晶質相が結晶化する事によって起こる発熱である）。図 5.8 から、結晶化温度は Co 割合が 30% の場合最大となる事が分かった。つまり、Co 割合が 30% の時、非晶質状態が高温までより安定であり好ましい事が分かった。

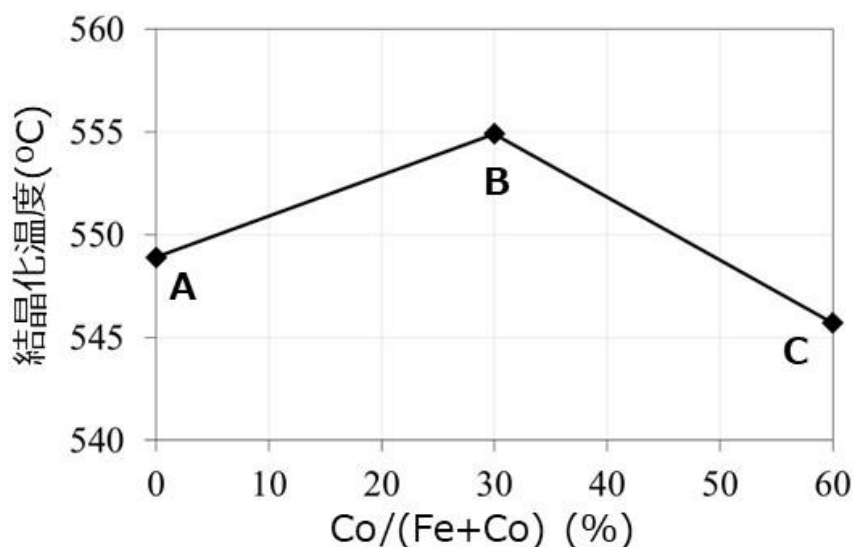


図 5.8 Co 割合と結晶化温度の関係（サンプル A、B、C） ²⁹⁰⁾

図 5.9 に、サンプル A、B、C の磁場中熱処理温度と保磁力の関係を示す。いずれのサンプルにおいても、熱処理温度増加とともに保磁力は低下し、440～500°C の時最小値を取る事が分かった。熱処理を行なう事によって歪みが解放され、それに伴い保磁力は低下したと考えられる。なお、熱処理温度が更に上がると結晶化が始まり、保磁力は増加に転じた。一方で、容易軸方向と困難軸方向の保磁力差に関しては、サンプル A においては小さかったが、サンプル B、C においては大きかった。つまり、サンプル B、C の方がサンプル A よりも大きな磁気異方性が付与されている事を示唆する結果が得られた。サンプル A は Co

が含まれておらず、サンプル B、C は Co が含まれているため、Co を含有する事によって磁気異方性が付与されやすくなったと考えられる。薄帯での研究では、Fe-Co 系非晶質組成において、Fe と Co 両方含む事によって磁気異方性が効果的に付与されることが報告されており（図 2.13 参照¹³⁸⁾）、本研究での複合材料においても、同様に、Fe と Co 両方含む事によって磁気異方性が効果的に付与されたのだと思われる。また、磁気異方性が付与された事によって、容易軸方向の保磁力は極めて小さい値を実現できる事が分かった（一方で、サンプル A においては磁気異方性がほとんど付与されず、容易軸方向の保磁力は大きかった）。以上まとめると、組成に Co を含有する事によって、磁気異方性が効果的に付与され、それに伴い、容易軸方向の保磁力は極めて小さい値を実現できる事が分かった。逆に言うと、磁気異方性を付与し、容易軸方向の保磁力を低減するためには、Co 含有が必須であるという事が分かった。

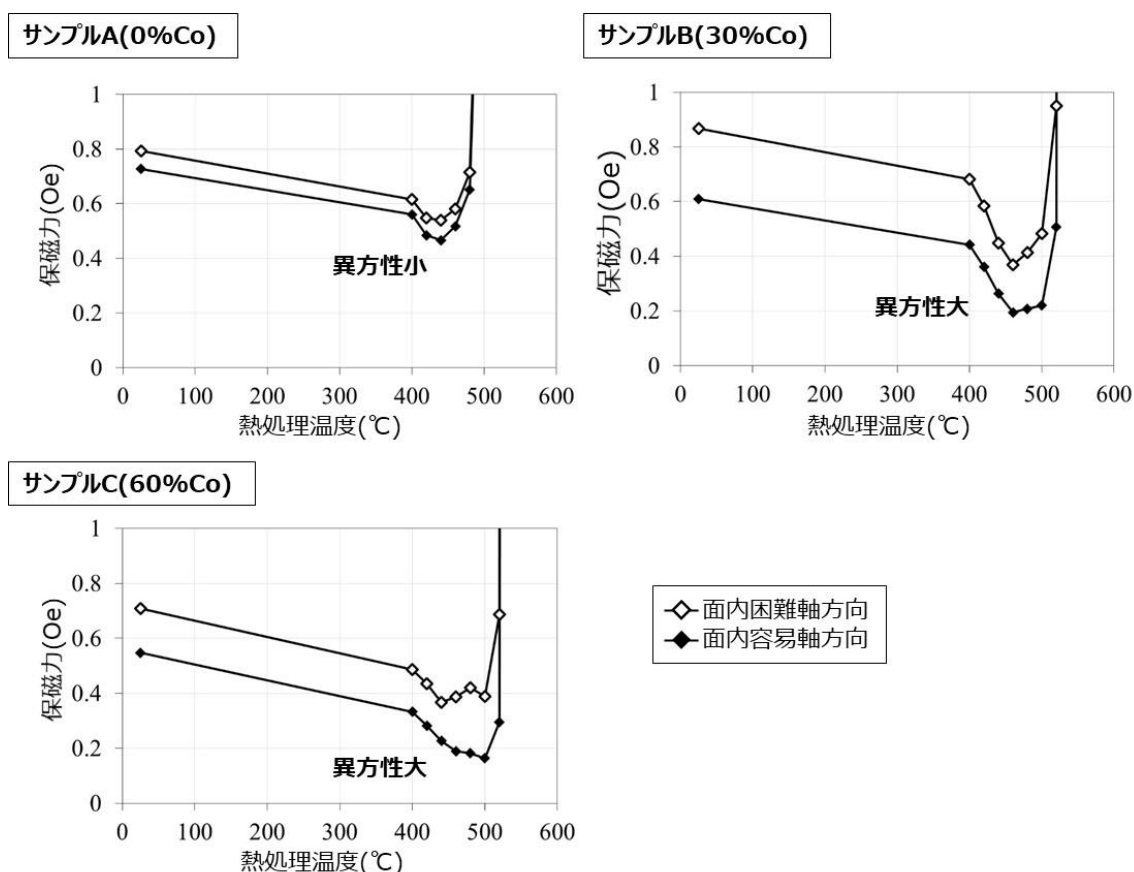


図 5.9 サンプル A、B、C の磁場中熱処理温度と保磁力の関係²⁹⁰⁾

図 5.10 に、非晶質金属粒子の Co 割合と飽和磁化の関係を示す。軟磁性材料としての応用を考えた場合、飽和磁化は大きいほど好ましいが、図 5.10 から、Co 割合が小さくなるほど、飽和磁化は大きくなる事が分かった。すなわち、飽和磁化の観点からは Co レスの方が好ましいが、一方で、前述の通り、磁気異方性を付与し、容易軸方向の保磁力を低減する

ためには、Co 含有が必須であった。そのため、Co 含有は必須であるが、飽和磁化を出来る限り大きくするという点ではCo割合は少なくした方が好ましい。本章の検討において、サンプル B (Co 割合 30%) とサンプル C (Co 割合 60%) とでは、サンプル B の Co 割合 30%の方が好ましい事が分かった (サンプル B と C とでは、容易軸方向の最小保磁力値は同等レベルで、飽和磁化は B の方が C よりも大きかったため)。

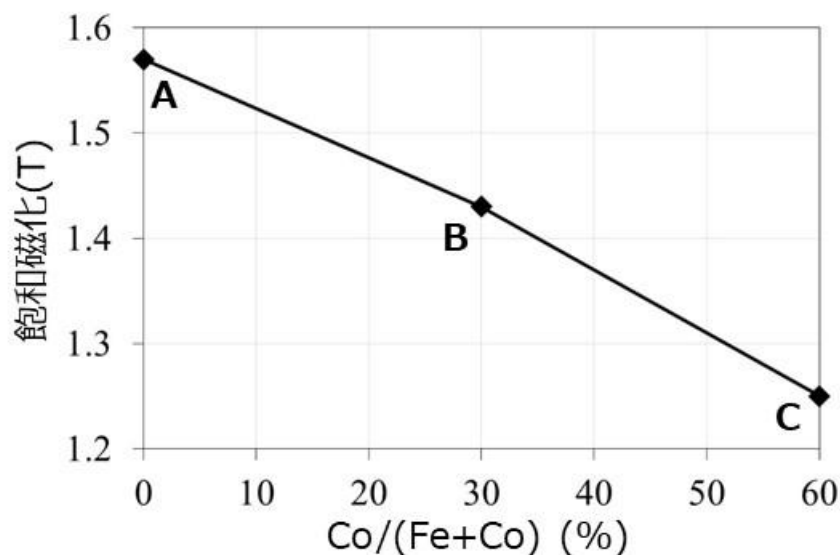


図 5.10 非晶質金属粒子の Co 割合と飽和磁化の関係 ²⁹⁰⁾

I I. B 割合の影響

表 5.2 に、検討したサンプル 4 種 (サンプル B、D、E、F) の組成と B 割合を示す。なお、Co 割合に関しては、「I. Co 割合の影響」で、Co/(Fe+Co)=30 at%が好ましい事が分かったため、30 at%で固定した。サンプル B は表 5.1 のサンプル B と同じサンプルである。

表 5.2 サンプル 4 種 (サンプル B、D、E、F) の組成と B 割合 ²⁹⁰⁾

| | Fe : Co : B : Si (at%) | B/(Fe+Co) (at%) |
|--------|--------------------------|-----------------|
| サンプル B | 52.5 : 22.5 : 18.7 : 6.3 | 25 |
| サンプル D | 55.5 : 23.7 : 14.2 : 6.6 | 18 |
| サンプル E | 58.2 : 24.9 : 10.0 : 6.9 | 12 |
| サンプル F | 61.2 : 26.3 : 5.3 : 7.2 | 6 |

図 5.11 に、B 割合と結晶化温度の関係を示す (サンプル B、D、E)。図 5.11 から、B 割合が大きいほど結晶化温度は高くなり非晶質状態が安定化する事が分かった。なお、サンプル F は DSC 評価前にすでに結晶化していたため、DSC 評価時には結晶化による発熱ピー

クは観測されなかった。また、サンプル E は、サンプル B、D と比べて結晶化温度がかなり低く、非晶質状態が不安定である事が分かった。次に、図 5.12 に、結晶化温度が高く非晶質状態が比較的安定していたサンプル B、D の磁場中熱処理温度と保磁力の関係を示す。両サンプルにおいても、熱処理温度増加とともに保磁力は低下し、460°Cの時容易軸方向の保磁力は最小値を取る事が分かった。熱処理を行なう事によって歪みが解放され、それに伴い保磁力は低下したと考えられる。なお、熱処理温度が更に上がると結晶化が始まり、保磁力は増加に転じた。容易軸方向と困難軸方向の保磁力差に関しては、両サンプルとも大きかった。つまり、サンプル B、D とともに大きな磁気異方性が付与されている事を示唆する結果が得られた。サンプル B、D とともに Co 割合は同じであり、Co を含有する Fe-Co 組成で、且つ、一定量以上の B 割合を有する事によって磁気異方性が効果的に付与されたのだと思われる。また、磁気異方性が付与された事によって、容易軸方向の保磁力はいずれも極めて小さい値を実現できる事が分かった（正確に言うと、サンプル B の方が D よりも容易軸方向の最小保磁力値は小さかった）。以上まとめると、組成に Co を 30%含有し、B 割合を 18%以上とする事によって、磁気異方性が効果的に付与され、それに伴い、容易軸方向の保磁力は極めて小さい値を実現できる事が分かった。すなわち、金属/酸化物軟磁性複合材料に磁気異方性を付与させるための組成としては 30%Co、18~25%B が好ましい事が分かった。

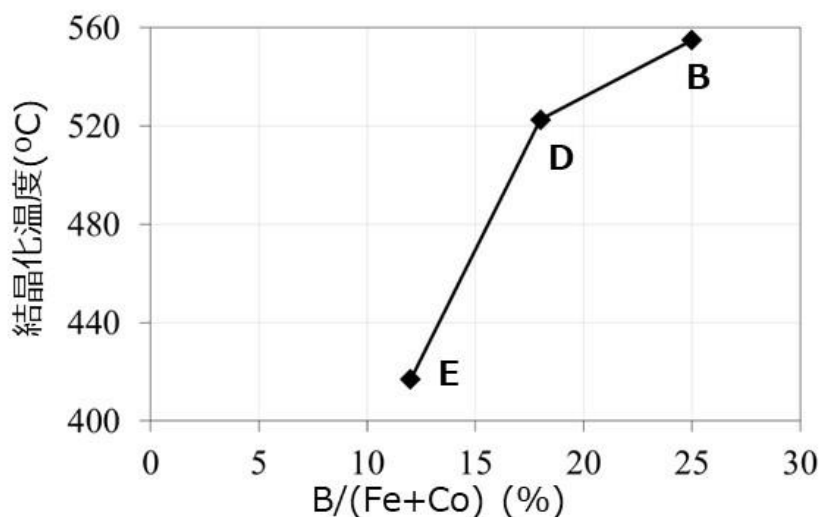


図 5.11 B 割合と結晶化温度の関係（サンプル B、D、E）²⁹⁰⁾

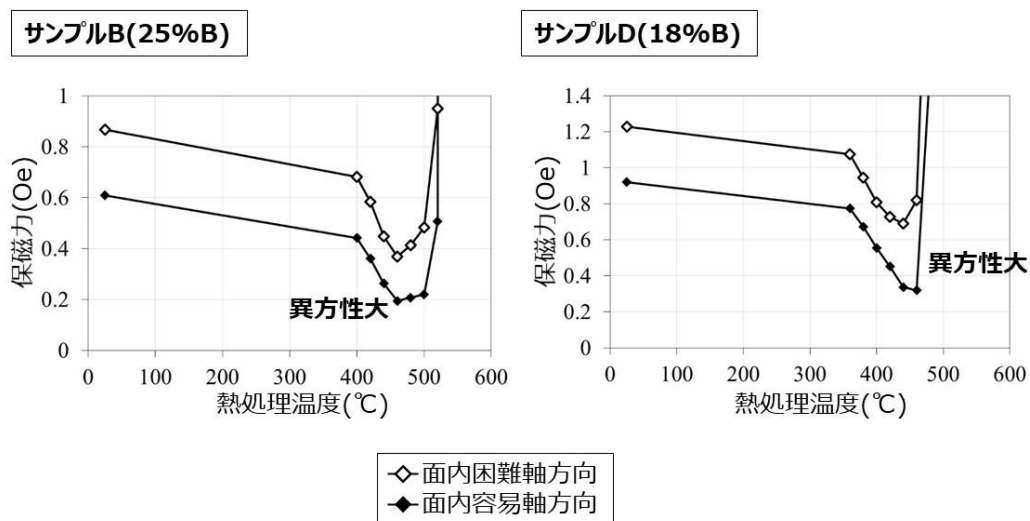


図 5.12 サンプル B、D の磁場中熱処理温度と保磁力の関係 ²⁹⁰⁾

図 5.13 に、非晶質金属粒子の B 割合と飽和磁化の関係を示す。図 5.13 から、B 割合が小さくなるほど、飽和磁化は大きくなる事が分かった。すなわち、飽和磁化の観点からは B レスの方が好ましいが、一方で、前述の通り、磁気異方性を付与し、容易軸方向の保磁力を低減するためには、B 割合は 18～25%が必須であり、B 割合が多い方が容易軸方向の保磁力は小さかった。そのため、B 割合 18～25%の範囲においてどの割合を選択すればよいかは一概には決まらず、要求に応じて選択する事が望ましい。すなわち、飽和磁化よりも容易軸方向の保磁力が少しでも小さい事が要求される場合は B 割合 25%を選択すれば良く、逆に、容易軸方向の保磁力よりも飽和磁化が少しでも大きい事が要求される場合は B 割合 18%を選択すれば良い。

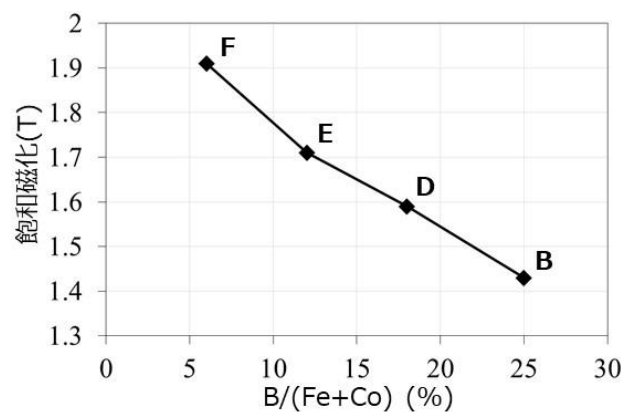


図 5.13 非晶質金属粒子の B 割合と飽和磁化の関係 ²⁹⁰⁾

表 5.3 に、サンプル A、B、C、D の磁気特性まとめを示す。表 5.3 には、非晶質薄帯・粒子と圧粉材料（複合材料）の飽和磁化、保磁力、容易軸方向保磁力に対する困難軸方向保磁力比をまとめてある。まず、磁気異方性を付与するためには、非晶質薄帯、粒子、圧

粉材料（複合材料）全てにおいて、Co 含有が必須である（サンプル B、C、D が好ましい）。なお、非晶質薄帯と粒子においては、Co を含有しないサンプル A において、低保磁力が得られるが、一方で、圧粉材料（複合材料）においては、Co を含有しないサンプル A では保磁力が増大してしまい好ましくない。この点は、「非晶質薄帯・粒子」と「圧粉材料（複合材料）」とで挙動が大きく異なる。圧粉材料（複合材料）においては、合成過程において材料に大きな歪みが印加され保磁力が増大し、これを低減するためには、磁場中熱処理で磁気異方性を付与させつつ歪みを解放させる事が必要だと考えられる。一方で、磁気異方性を付与させずに、単純な熱処理だけで歪みを解放させる方法では大幅な低保磁力化は起こらないと考えられる（これに対して、非晶質薄帯・粒子には合成過程においてそれ程大きな歪みが印加されていないため、熱処理で歪みを解放させるだけで保磁力は十分に解放される）。結果として、圧粉材料（複合材料）においては、磁気異方性付与、低保磁力化の両方の観点から Co 含有が必須であり、サンプル B、C、D が好ましい。この中で、高飽和磁化の観点からはサンプル D、低保磁力の観点からはサンプル B、C が好ましい事が分かった。

表 5.3 サンプル A、B、C、D の磁気特性まとめ（非晶質薄帯・粒子と圧粉材料（複合材料）の飽和磁化、保磁力、容易軸方向保磁力に対する困難軸方向保磁力比）²⁹⁰⁾

| | 非晶質薄帯・粒子 | | | 圧粉材料（複合材料） | | |
|--|-------------|---------|------|-------------|-------------|--------------------|
| | 飽和磁化 (T) | 保磁力(Oe) | | 飽和磁化 (T) | 保磁力 (Oe) | 容易軸に対する困難軸 保磁力比 |
| | | リボン | 粒子 | | | |
| サンプル A (Co/FeCo=0%, B/FeCo=25%) | 1.57 | 0.024 | 0.07 | 1.07 | 0.47 | 1.15 (等方性) |
| サンプル B (Co/FeCo=30%, B/FeCo=25%) | 1.43 | 0.025 | 0.13 | 1.00 | 0.19 | 1.95 (異方性) |
| サンプル C (Co/FeCo=60%, B/FeCo=25%) | 1.25 | 0.030 | 0.19 | 0.84 | 0.16 | 2.44 (異方性) |
| サンプル D (Co/FeCo=30%, B/FeCo=18%) | 1.59 | 0.042 | 0.24 | 1.12 | 0.32 | 2.56 (異方性) |

5. 5 磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料の～kHz 磁気特性

非晶質 FeCoBSi 扁平金属粒子を酸化物バインダで成型し、磁場中熱処理で磁気異方性を付与した金属/酸化物軟磁性複合材料は、図 2.10 に示す様に、3 軸方向で異なる磁気特性を有する事が期待される。扁平面内方向には磁場中熱処理で誘導磁気異方性を付与しているため、面内容易軸方向は透磁率が大きく、面内困難軸方向は透磁率がやや小さくなる。一方で、粒子形状は扁平状であるため、扁平面内と扁平面直とは形状磁気異方性によって磁気特性が異なる（面内方向よりも面直方向の方が透磁率は小さくなる）。以上の事から、3 軸方向で透磁率が全て異なる事が期待される。

合成した FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料が 3 軸方向で異なる磁気特性を有するのか調査を行った。図 5.14 に、FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料の 3 軸方向の保磁力を示す。図 5.14 から、保磁力は、3 軸方向で異なり、面内容易軸方向<面内困難軸方向<面直方向、の順で大きかった。

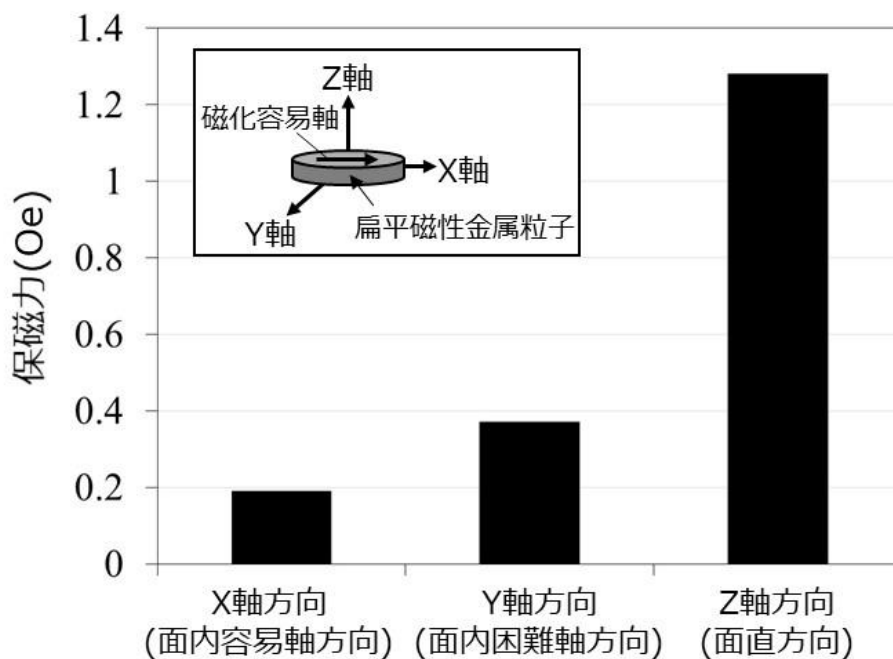


図 5.14 FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料の 3 軸方向の保磁力 ²⁹⁰⁾

一般に、保磁力は磁気異方性と相関があり、また、透磁率も磁気異方性と相関があるため、結果として保磁力と透磁率は相関がある。具体的には、保磁力が大きいほど、透磁率は小さくなるが、これを確かめるために、50 Hz・0.2 T の条件で透磁率を評価した。図 5.15 に、FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料の 3 軸方向の透磁率を示す。図 5.15 から、透磁率も、保磁力と同様に、3 軸方向で異なる事が分かった（透磁率の大きさとしては、保磁

力と逆で、面直方向<面内困難軸方向<面内容易軸方向、の順で大きかった)。透磁率が 3 軸方向で異なるという事は、3 軸方向で磁束の導きやすさが異なる事を意味する。なお、既存の圧粉系材料では、球状の金属粒子が用いられるため、3 軸方向で透磁率は同じで、等方的な材料であるが、本研究の材料は、3 軸方向で透磁率が異なり、3 次元で磁束を制御可能な新しいタイプの材料という事ができる。

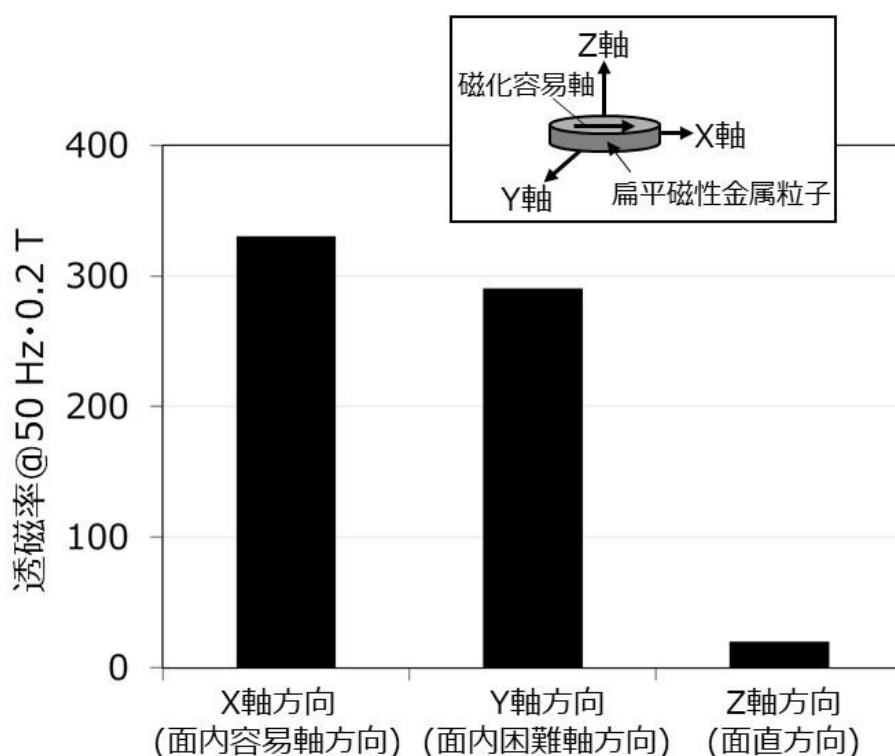


図 5.15 FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料の 3 軸方向の透磁率 (50 Hz・0.2 T) ²⁹¹⁾

次に、合成した FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料の磁気損失を調査した。図 5.16 に、5~160 mT・100 Hz~10 MHz の範囲での FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料の磁気損失を示す。一般に、磁気損失は、ヒステリシス損失と渦電流損失から成ると考えられ、それぞれを定式化して和を取ると、(5.1)式になる ²⁹⁶⁾。

$$W = K_h B^\beta f + K_e B^2 f^2 \quad (5.1)$$

(5.1)式右辺の第一項がヒステリシス損失で、第二項が渦電流損失である。なお、 K_h : 定数、 K_e : 定数、 β : 定数 (一般に 1.6 が採用される)、 f : 周波数、 B : 磁束密度、である。 $B=1.6$ として、図 5.16 のプロットをフィッティングすると、 $K_h=102$ 、 $K_e=0.00609$ となった。図 5.16 には測定点のプロットの他に、曲線が描かれているが、この曲線はフィッティングを行った曲線である。測定点に対して曲線は比較的精度良くフィッティングできている事が分かる。得られた K_h 、 K_e をもとに、例として、1 T・400 Hz の磁気損失を計算すると、ヒス

テリシス損失が 40.7 kW/m^3 、渦電流損失が 1.0 kW/m^3 、合計 41.7 kW/m^3 となり、 $1 \text{ T} \cdot 400 \text{ Hz}$ の条件においては、ヒステリシス損失が支配的である事が分かった。

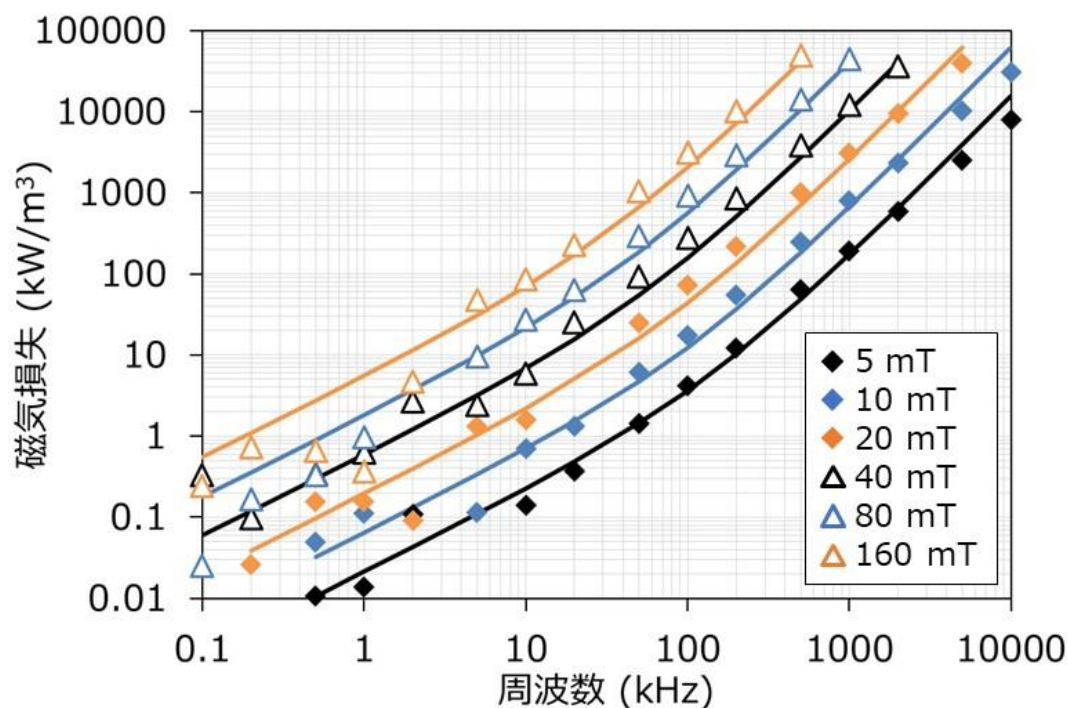


図 5.16 FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料の磁気損失 ($5 \sim 160 \text{ mT} \cdot 100 \text{ Hz} \sim 10 \text{ MHz}$)
289)

図 5.17 には、 $1 \text{ T} \cdot 100 \text{ Hz} \sim 1 \text{ kHz}$ における FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料、汎用複合材料、他社製開発複合材料 (T. Maeda et al.⁸²⁾)、電磁鋼板の推定磁気損失を示す。図 5.17 から、FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料は既存材料 (汎用複合材料、電磁鋼板) や他社製開発複合材料 (T. Maeda et al.⁸²⁾) と比べて、幅広い周波数帯域において極めて低い損失を有する事が分かった。

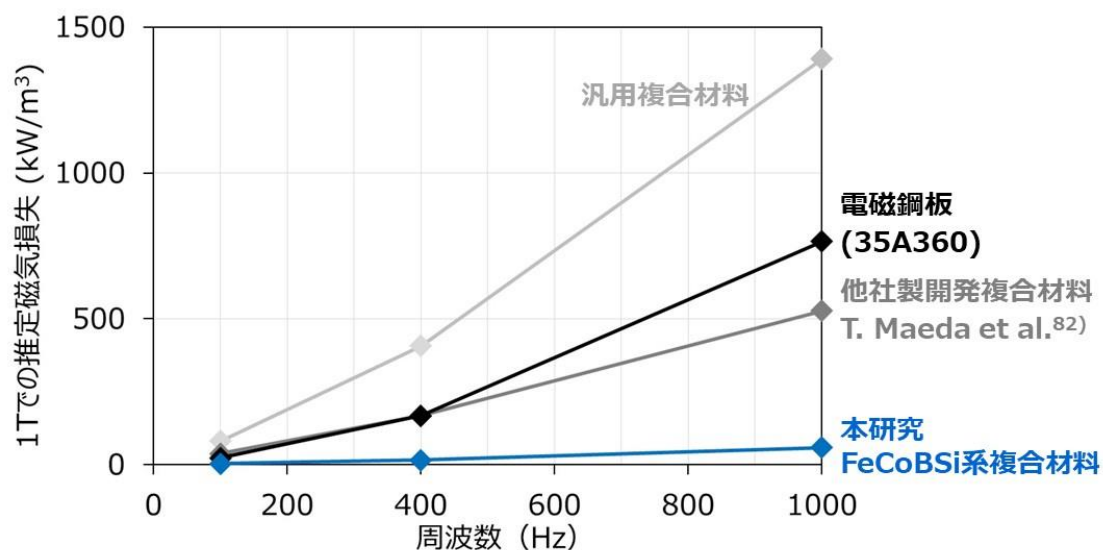


図 5.17 FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料、汎用複合材料、他社製開発複合材料 (T. Maeda et al.⁸²⁾)、電磁鋼板の推定磁気損失 (1 T・100 Hz～1 kHz)²⁸⁹⁾

図 5.18 に、本研究で合成した FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料について、既存の汎用複合材料と比較しながらまとめる。既存の汎用複合材料は損失が大きく、磁束を 3 次元的に流す事は可能であるが、3 軸方向で等方的であるため、磁束は直進する（指向性がない）。これに対して、本研究の FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料は、損失が極めて低く、また 3 軸方向で透磁率が異なるため、磁束を 3 次元的に制御する事が可能である。なお、磁束を制御できる材料としては、方向性電磁鋼板や誘導磁気異方性を付与した非晶質金属薄帯などがあるが、これらは、面内方向においては磁束を制御できるものの、面直方向においては渦電流が流れるため磁束を流す事ができない。すなわち、2 次元異方性を有する材料である。本研究の FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料は、方向性電磁鋼板や誘導磁気異方性を付与した非晶質金属薄帯の 2 次元異方性を 3 次元に拡張した優れた材料であり、特に 3 次元磁気デバイス・システムへの適用が期待される。

| | 既存の汎用複合材料 | 本研究のFeCoBSi系複合材料 |
|-------|---|--|
| 損失 | ×(大) | ◎(極めて小) |
| 磁束制御性 | <p>○(3次元等方性)</p> <p>磁束の流れ</p> <p>磁性粒子</p> <p>磁束を3次元的に流せるが直進</p> | <p>◎(3次元異方性)</p> <p>磁化容易軸</p> <p>扁平状のFeCoBSi磁性金属粒子</p> <p>磁束を3次元的に制御可能</p> |

図 5.18 本研究の FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料、および、既存の汎用複合材料の特徴

5. 6 まとめ

本章では、扁平状の非晶質 FeCoBSi 金属粒子を高耐熱性 Bi-Zn-B-O 酸化物バインダを用いて混合・成型し、金属/酸化物軟磁性複合材料を合成した。扁平面内に磁場を印加しながら熱処理を行なう事によって、金属/酸化物軟磁性複合材料で磁気異方性を付与できる事を初めて確認する事ができた。なお、磁気異方性を付与させるためには、30%Co、18～25%B の組成で、磁場中熱処理を結晶化が起こらない温度で、且つ、出来る限り高温で行う事が効果的である事が分かった。

また、合成した非晶質 FeCoBSi 系金属/酸化物軟磁性複合材料は、磁気異方性を有し、3 軸方向で透磁率が異なる事が分かった。このため、磁束を 3 次元的に制御する事が可能である事が分かった。また、磁気損失が極めて低いという事も分かった。以上の事から、合成した「磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料」は、～kHz 帯の 3 次元磁気デバイス・システムに適した軟磁性材料である事が分かった。

第6章 総括

6. 1 本研究の総括

本論文は、①GHz 帯、②MHz 帯、③～kHz 帯向けの軟磁性材料として、金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた金属/酸化物軟磁性複合材料の材料設計と合成に関する研究内容をまとめたものである。

第1章「緒言」では、本研究の背景、従来の研究、本研究の目的、および、本論文の構成について述べた。近年、脱炭素社会の実現に向けて、発電機・モータシステム、電力変換システム等のパワエレシステムの効率を向上する事が強く求められており、システムの主要材料である軟磁性材料が果たす役割は大きい。革新的な高効率パワエレシステムを実現するためには既存技術の限界を打破した軟磁性材料の開発が必要であり、そのために、本研究では、金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた金属/酸化物軟磁性複合材料の材料設計を行った。また、設計した金属/酸化物軟磁性複合材料を実際に合成するために、バルクでのナノ組織制御技術、複合化技術の構築を行った。

第2章「金属ナノ粒子・非晶質金属粒子を用いた金属/酸化物軟磁性複合材料の材料設計」では、まず、各周波数帯において優れた磁気特性を実現するために、どのような材料構造が有効であるかを考察した。その結果、①GHz 帯で高透磁率・低損失を実現するためには磁性金属ナノ粒子を高分散させたコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料（ナノレベルで均質で、且つ、コア/シェル界面の密着性が高い事が必要）、②MHz 帯で高飽和磁化・低損失を実現するためには高分散化を維持したまま磁性金属ナノ粒子を高密度に充填したナノグラニューラ型金属/酸化物軟磁性複合材料（ナノレベルで均質、且つ、低歪みである事が必要）、③～kHz 帯で磁束3次元制御・低損失を実現するためには非晶質金属粒子を用いて磁気異方性を付与した金属/酸化物軟磁性複合材料、がそれぞれ有効である事を導いた。次に、各材料構造を実現するための既存の合成方法と課題について説明し、課題を解決するための合成指針について示した。

第3章「GHz 帯向け金属ナノ粒子を有するコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成」では、ナノレベルで均質で、且つ、コア/シェル界面の密着性が高いコアシェル型金属/酸化物複合バルク材料の合成方法として、「プラズマスプレー法」をベースに、「C 被覆下での部分酸化法」を組み合わせた方法を提案した。また、熱処理条件、組成を制御する事によって、金属ナノ粒子の凝集・粒成長を抑制（金属ナノ粒子の分散性を向上）できる事を示した。具体的には、部分酸化熱処理において部分酸化量を大きくする事、組成において Al 割合を大きくする事によって、金属ナノ粒子の分散性が向上する事が分かった。また、Si を添加する事によって、Al の酸化、および、金属/酸化物の相分離が促進されることも分かった。更に、合成した金属ナノ粒子は耐酸化性が高く、室温・大気中において酸化する事なく極めて安定であり、バルクプロセスに曝しても安定である事を明らかにした。結果として、ナノ粒子化によって室温・大気中で極めて大きな保磁力を実現でき、FeCoAl 系、結晶粒径 18 nm の時、最大保磁力 944 Oe を実現できる事を確認した（本研究

での目標保磁力 900 Oe 以上を達成。なお、これまで Fe、Co 金属ナノ粒子を液体窒素温度で凍結測定して高保磁力が得られる事は報告されていたが、室温・大気中で同様の高保磁力を確認する事は困難であった)。これによって、1 GHz で高透磁率(透磁率 3.2)と低磁気損失(損失係数 ≈ 0)を実現できる事が分かり、GHz 帯小型磁気デバイス・システム用の軟磁性材料として高いポテンシャルを有している事を実証した。また、高周波透磁率と磁気損失は、コアシェル型金属/酸化物ナノ粒子の結晶粒径、組成、および粒子充填率(もしくは複合材料の飽和磁化)によって制御できる事が分かった。なお、本合成方法では、金属ナノ粒子の表面が自己形成型の酸化物層で被覆されるため、金属/酸化物界面の密着性が高く、優れた耐酸化性を実現でき、数 mm 級のバルク化も可能である事を確認した。

第4章「MHz 帯向け金属ナノ粒子を有するナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料の合成」では、ナノレベルで均質、且つ、低歪みなナノグラニューラー型金属/酸化物複合組織を実現するための合成方法として、ナノサイズのコアシェル型金属ナノ粒子を原料に用いたミル法を提案した。なお、本方法は、FeCoAl、FeCoSi、FeNiAl、FeNiSi 等様々な組成において有効であり、数 mm 級のバルク体を酸化する事なく容易に合成可能な方法である。また、磁性金属相の割合を大きくする事によって、高飽和磁化を実現できるだけでなく、磁性金属ナノ粒子間で磁気相互作用が強く働き保磁力を大幅に低減できる事を示した。この時、低保磁力化のためには、ナノレベルの複合組織を維持しながら結晶歪みを低減する事が重要である事が分かった。合成したナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料は、粒子内部においてミクロ的に電流の流れが遮断され、高い電気抵抗率を示す事が分かった。また、ナノ粒子間で強い磁気相互作用が働く事によって低保磁力を実現できる事が分かった。最小保磁力値としては、FeCoSi 系で 26 Oe、FeNiSi 系で 10 Oe が得られた(本研究での目標保磁力 30 Oe 以下を達成)。なお、FeNiSi 系ナノグラニューラー粒子の表面に非磁性 SiO₂ 酸化物被覆層を形成すると保磁力は更に低減し、最小保磁力値 8.7 Oe が得られた。これは、ナノグラニューラー型粒子に酸化物層を被覆させる事によって発現した複合化の特異的な効果と考える事ができる(磁壁・磁区構造がエネルギー的に安定な状態に変わり、これによって低保磁力化が起こったと考えられる)。本章で合成したナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料は、高飽和磁化を有し(FeNiSi 系で 0.70 T、FeCoSi 系で 0.94 T)、数十 MHz まで低い磁気損失を有しているため(FeNiSi 系で 40 MHz まで低損失、FeCoSi 系では 60 MHz まで低損失)、MHz 帯ハイパワー小型磁気デバイス・システム用の軟磁性材料として高いポテンシャルを有している事を実証した。

第5章「～kHz 帯向け非晶質金属粒子を用いて磁気異方性を付与した金属/酸化物軟磁性複合材料の合成」では、これまでに報告の例がない「磁気異方性を有する複合材料」の合成を検討した。扁平状の FeCoBSi 非晶質金属粒子と酸化物バインダからなる金属/酸化物軟磁性複合材料を合成し、扁平平面内に磁場を印加しながら熱処理を行なう事によって磁気異方性を付与できる事を初めて確認した。なお、誘導磁気異方性を付与させるためには、30%Co、18～25%B の組成で、磁場中熱処理を結晶化が起こらない温度で、且つ、出来る

限り高温で行う事が効果的である事が分かった。結果として、本章で合成した磁気異方性を有する金属/酸化物軟磁性複合材料は、100 Hz～1 kHz において極めて低い磁気損失を有し、かつ、3 軸方向で透磁率が異なる（磁束を 3 次元制御可能）という優れた特徴を有している事を確認し、～kHz 帯の 3 次元磁気デバイス・システム用の軟磁性材料として高いポテンシャルを有している事を実証した。

図 6.1 に、本研究の金属/酸化物軟磁性複合材料の特性を、既存材料の特性と比較した図を示す。①GHz 帯向け金属ナノ粒子を有するコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料においては、既存材料（六方晶フェライト）を超える高周波透磁率を実現した（1 GHz において低損失を維持したまま透磁率 3.2 を実現）。②MHz 帯向け金属ナノ粒子を有するナノグラニューラー型金属/酸化物軟磁性複合材料においては、既存材料（NiZn フェライト）を超える高飽和磁化と低損失を実現した（飽和磁化 0.94 T と 60 MHz までの低損失化を実現）。③～kHz 帯向け非晶質金属粒子を用いて磁気異方性を付与した金属/酸化物軟磁性複合材料においては、既存材料（方向性電磁鋼板、既存複合材料（圧粉材料））を超える磁束の制御性と低損失を実現した（最大透磁率/最小透磁率=16.5 と～kHz での低損失を実現）。

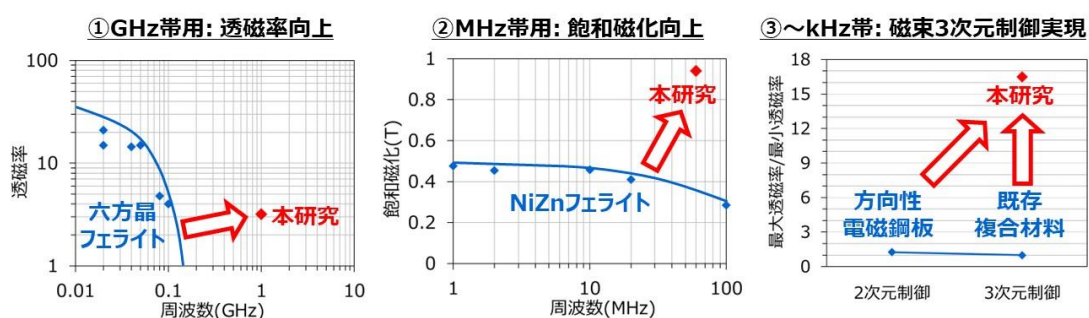


図 6.1 本研究の金属/酸化物軟磁性複合材料の特性を、既存材料の特性と比較した図（①GHz 帯用：低損失を維持できる限界の周波数と透磁率をプロット、②MHz 帯用：低損失を維持できる限界の周波数と飽和磁化をプロット、③～kHz 帯用：3 軸透磁率において最大透磁率と最小透磁率の比率をプロット（方向性電磁鋼板では面内における最大透磁率/最小透磁率=1.25（測定値）、既存複合材料（圧粉材料）は 3 次元等方性であるため最大透磁率/最小透磁率=1、本研究の複合材料では図 5.15 から最大透磁率/最小透磁率=16.5）

図 6.2 は、図 6.1 のデータをもとに、図 1.2 のグラフにおける本研究の到達点を示した図である。本図においては、低損失を維持したまま応答可能な周波数・電力容量を示している（軟磁性材料が応答可能な最大電力容量は、透磁率、飽和磁化、最大透磁率/最小透磁率の特性から簡易的に見積もった。具体的には、応答可能な最大電力容量は、①GHz 帯用で

は透磁率に比例、②MHz 帯用では飽和磁化に比例、③～kHz 帯用では最大透磁率/最小透磁率の比に比例すると仮定して見積もった)。図 6.2 から分かる様に、①GHz 帯用では高透磁率、②MHz 帯用では高飽和磁化をそれぞれ実現した事によって、これまで困難であった高周波ハイパワー領域での応答が可能となる。特に、近年、GaN 系パワーデバイス・システムにおいては、対応する軟磁性材料の開発が強く求められているが、本研究結果はこの要望に応えるための 1 つの手段となりうる。また、③～kHz 帯用においては磁束の 3 次元制御を実現した事によって、単位体積あたりで考えた場合、高効率を維持したまま、より大きな電力を扱う事が可能となる。これは、小型化と高効率化の両立が可能である事を意味する。特に、近年、EV/HEV 用モータ等においては小型化・高効率化が強く求められているが、本研究結果はこの要望に応えるための 1 つの手段となりうる。

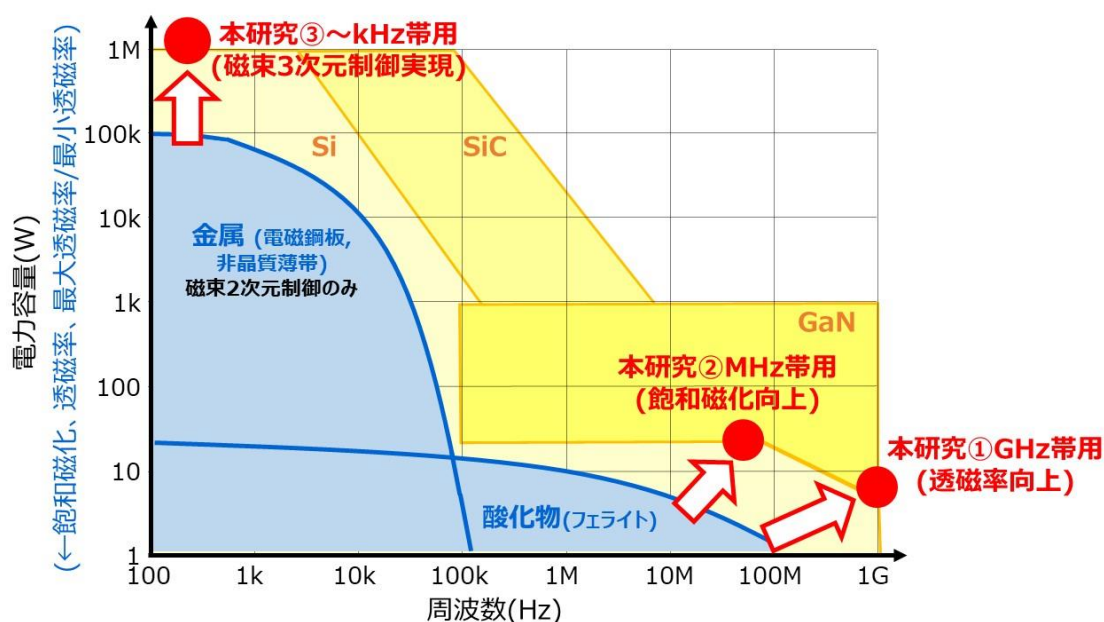


図 6.2 図 1.2 のグラフにおける本研究の到達点を示した図

以上まとめると、本研究では、①GHz 帯向け金属ナノ粒子を有するコアシェル型金属/酸化物軟磁性複合材料、②MHz 帯向け金属ナノ粒子を有するナノグラニュラー型金属/酸化物軟磁性複合材料、③～kHz 帯向け非晶質金属粒子を用いて磁気異方性を付与した金属/酸化物軟磁性複合材料、の材料設計を行うとともに、バルクでのナノ組織制御技術、複合化技術を構築した。その結果、合成した 3 種類の金属/酸化物軟磁性複合材料は、いずれも「各周波数帯における既存材料」を超える優れた磁気特性を有する事が分かり、軟磁性材料として高いポテンシャルを有する事を実証した。以上の事から、本研究内容は、学術的・基盤技術的な側面からは「ナノ組織制御・複合化に関する材料技術の確立」に向けた

貢献、工業的・応用技術的な側面からは「革新的な高効率パワエレシステムの実現、更には、脱炭素社会の実現」に向けた貢献が期待される。

6. 2 今後の展望

非晶質金属粒子・金属ナノ粒子を有する金属/酸化物軟磁性複合材料の課題としては、(1)粒度分布を更にシャープに揃える事、(2)粒子の分散性を更に向上する事、(3)金属ナノ粒子の形状を制御する事（棒状や扁平状等）、(4)金属/酸化物の相分離を更に促進させる事、(5)結晶歪みを更に低減する事、等が挙げられる。(1)、(2)、(3)を実現できれば、高周波磁気特性の更なる改善が期待できる（例えば、強磁性共鳴は急峻に起こるようになるため、強磁性共鳴周波数の手前の周波数まで低損失を維持できる。これに対して強磁性共鳴がブロードに起こると、強磁性共鳴周波数よりもかなり低い周波数から損失が発生する）。(4)を実現できれば、更なる電気抵抗率の向上が期待できる（これによって渦電流損失の低減が期待できる）。(5)を実現できれば、更なる低保磁力化が期待できる（これによってヒステリシス損失の低減、および、透磁率の向上が期待できる）。そのためには、更なるプロセス改善や新たなプロセス開発および組成探索が望まれる。今後の発展に期待したい。

尚、本研究の一部は、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。

関連する投稿論文

◆第3章

- a) T. Suetsuna, S. Suenaga, K. Harada, M. Tomimatsu, “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**, 084321-1-084321-5 (2009).
- b) T. Suetsuna, S. Suenaga, S. Sakurada, K. Harada, M. Tomimatsu, T. Takahashi, “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**, 1793-1798 (2011).
- c) T. Suetsuna, K. Harada, T. Takahashi, S. Suenaga, “Bulk nanocomposite using self-forming core/shell nanoparticles and its magnetic properties for high-frequency applications”, *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A307-1-07A307-3 (2012).
- d) T. Suetsuna, S. Suenaga, T. Takahashi, K. Harada, “Synthesis of self-forming core/shell nanoparticles of magnetic metal/nonmagnetic oxide”, *Acta Mater.*, **78**, 320-327 (2014).

◆第4章

- e) T. Suetsuna, S. Suenaga, K. Harada, “Bulk nanogranular composite of magnetic metal and insulating oxide matrix”, *Scripta Mater.*, **113**, 89-92 (2016).
- f) T. Suetsuna, K. Harada, S. Suenaga, “Fabrication of nanogranular flakes of magnetic metallic nanoparticles in an oxide matrix”, *J. Mater. Res.*, **31(23)**, 3694-3703 (2016).

◆第5章

- g) T. Suetsuna, H. Kinouchi, T. Kawamoto, N. Sanada, “Soft magnetic composite containing magnetic flakes with in-plane uniaxial magnetic anisotropy”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **473**, 416-421 (2019).
- h) T. Suetsuna, H. Kinouchi, N. Sanada, “Roles of cobalt and boron in FeCoBSi soft magnetic composite with in-plane uniaxial magnetic anisotropy”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **519**, 167475-1-167475-8 (2021).
- i) H. Kinouchi, N. Sanada, T. Suetsuna, “Evaluation of three-dimensional electromagnetic properties of a soft magnetic composite containing amorphous Fe–Co–B–Si magnetic flakes with magnetic anisotropy”, *AIP Adv.*, **12**, 035123-1-035123-4 (2022).

参考文献

◆第1章

1. 1

- 1) Y. Oda, M. Kohno, A. Honda, “Recent development of non-oriented electrical steel sheet for automobile electrical devices”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 2430-2435 (2008).
- 2) T. Kubota, M. Fujikura, Y. Ushigami, “Recent progress and future trend on grain-oriented silicon steel”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215-216**, 69-73 (2000).
- 3) G. Ouyang, X. Chen, Y. Liang, C. Macziewski, J. Cui, “Review of Fe-6.5 wt%Si high silicon steel—A promising soft magnetic material for sub-kHz application”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **481**, 234-250 (2019).
- 4) M. Saidani, M. A. M. Gijs, “High-quality radio-frequency inductors on silicon using a hybrid ferrite technology”, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4496-4498 (2004).
- 5) H. Suzuki, N. Sugiyama, T. Sato, K. Yamasawa, Y. Miura, Y. Miyake, M. Akie, Y. Uehara, “A thin film spiral microstrip transmission-line using CoZrNb soft magnetic thin film for a quarter wavelength transformer”, *IEEE Trans. Magn.*, **41(10)**, 3574-3576 (2005).
- 6) M. Yamaguchi, K. Suezawa, Y. Takahashi, K. I. Arai, S. Kikuchi, Y. Shimada, S. Tanabe, K. Ito, “Magnetic thin-film inductors for RF-integrated circuits”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215-216**, 807-810 (2000).
- 7) I. Kowase, T. Sato, K. Yamasawa, Y. Miura, “A planar inductor using Mn-Zn ferrite/polyimide composite thick film for low-voltage and large-current DC-DC converter”, *IEEE Trans. Magn.*, **41(10)**, 3991-3993 (2005).
- 8) E. Hankui, T. Nakamura, O. Hashimoto, “Low Loss Magnetic Plate Application for Increasing Radiation Efficiency of Cellular Telephones”, *IEICE Trans. Electron.*, **E84-C(6)**, 814-822 (2001).
- 9) T. Tanaka, S. Hayashida, K. Imamura, H. Morishita, Y. Koyanagi, “A study on miniaturization of a handset antenna utilizing magnetic materials”, *The 2004 Joint Conference of the 10th Asia-Pacific Conference on Communications and the 5th International Symposium on Multi-Dimensional Mobile Communications Proceeding*, **2**, 665-669 (2004).
- 10) M. Araghchini, J. Chen, V. D.-Nguyen, D. V. Harburg, D. Jin, J. Kim, M. S. Kim, S. Lim, B. Lu, D. Piedra, J. Qiu, J. Ranson, M. Sun, X. Yu, H. Yun, M. G. Allen, J. A. del Alamo, G. DesGroseilliers, F. Herrault, J. H. Lang, C. G. Levey, C. B. Murray, D. Otten, T. Palacios, D. J. Perreault, C. R. Sullivan, “A Technology Overview of the PowerChip Development Program”, *IEEE Trans. Power Electron.*, **28(9)**, 4182-4201 (2013).
- 11) O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu, “Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient”, *Adv. Mater.*, **23**, 821-842 (2011).

- 12) 小沼 稔, “磁性材料”, 工学図書株式会社, 73-74 (1996).

1. 2

①GHz 帯向け

- 13) 岡崎 千里, “Ba 系フェライト”, 粉体および粉末冶金, **12(3)**, 93-101 (1965).
- 14) 平塚 信之, “六方晶フェライトの軟磁性化と高機能化に関する研究”, 粉体および粉末冶金, **57(12)**, 801-808 (2010).
- 15) W. H. Meiklejohn, “Experimental Study of the Coercive Force of Fine Particles”, *Rev. Mod. Phys.*, **25(1)**, 302-306 (1953).
- 16) H. Karamon, T. Masumoto and Y. Makino, “Magnetic and electrical properties of Fe-B-N amorphous films (invited)”, *J. Appl. Phys.*, **57**, 3527-3532 (1985).
- 17) H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohnuma, “Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films”, *Mater. Sci. Eng. B*, **31(1-2)**, 219-223 (1995).
- 18) N. Kobayashi, S. Ohnuma, T. Masumoto, H. Fujimori, “(Fe-Co)-(Mg-fluoride) insulating nanogranular system with enhanced tunnel-type giant magnetoresistance”, *J. Appl. Phys.*, **90(8)**, 4159-4162 (2001).
- 19) S. Ohnuma, T. Masumoto, “High frequency magnetic properties and GMR effect of nanogranular magnetic thin films”, *Scripta. Mater.*, **44(8-9)**, 1309-1313 (2001).
- 20) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi, S. Maekawa, “Giant dielectric and magnetoelectric responses in insulating nanogranular films at room temperature”, *Nat. Commun.*, **5**, 4417-1-4417-6 (2014).
- 21) N. Kobayashi, T. Iwasa, K. Ishida, H. Masumoto, “Dielectric properties and magnetoelectric effects in FeCo-MgF insulating nanogranular films”, *J. Appl. Phys.*, **117**, 014101-1-014101-4 (2015).
- 22) M. Munakata, M. Motoyama, M. Yagi, T. Ito, Y. Shimada, M. Yamaguchi, K.-I. Arai, “Very high electrical resistivity and heteroamorphous structure of soft magnetic (Co_{35.6}Fe₅₀B_{14.4})-(SiO₂) thin films”, *IEEE Trans. Magn.*, **38(5)**, 3147-3149 (2002).
- 23) M. Munakata, M. Namikawa, M. Motoyama, M. Yagi, Y. Shimada, M. Yamaguchi, K.-I. Arai, “Magnetic properties and frequency characteristics of (CoFeB)_x-(SiO_{1.9})_{1-x} and CoFeB films for RF application”, *Trans. Magn. Soc. Jpn.*, **2(5)**, 388-393 (2002).
- 24) K. Ikeda, K. Kobayashi, M. Fujimoto, “Multilayer nanogranular magnetic thin films for GHz applications”, *J. Appl. Phys.*, **92(9)**, 5395-5400 (2002).
- 25) J. C. Sohn, D. J. Byun, S. H. Lim, “Nanogranular Co-Fe-Al-O films with a high electrical resistivity for GHz magnetoelastic device applications”, *phys. Stat. sol. (a)*, **201(8)**, 1786-1789 (2004).
- 26) S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani, T. Masumoto, “High-frequency magnetic properties in

metal–nonmetal granular films (invited)”, *J. Appl. Phys.*, **79**(8), 5130-5135 (1996).

- 27) S. Ohnuma, M. Ohnuma, H. Fujimori, T. Masumoto, “Metal–insulator type nano-granular soft magnetic thin films investigations on mechanism and applications”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**(2), 2503-2509 (2007).

②MHz 帯向け

- 28) Y. Kato, T. Takei, “Studies on Zinc Ferrite. Its Formation, Composition, and Chemical and Magnetic Properties”, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **57**, 297-312 (1930).
- 29) 岡本 明, “フェライトの発明と成長の 80 年”, *粉体および粉末冶金*, **57**(10), 667-671 (2010).
- 30) 大橋 渡, 佐々木 教真, 高橋 史明, 村里 道久, “ソフトフェライトの電磁気特性と新型低損失フェライトの開発”, *新日鉄技報*, **349**, 44-50 (1993).
- 31) 大沼 繁弘, 三谷 誠司, 藤森 啓安, 増本 健, “Co-Al-O 系グラニューラー構造膜の高周波軟磁気特性”, *日本応用磁気学会誌*, **20**(2), 489-492 (1996).
- 32) S. Ohnuma, H. Fujimori, T. Masumoto, X. Y. Xiong, D. H. Ping, K. Hono, “FeCo–Zr–O nanogranular soft-magnetic thin films with a high magnetic flux density”, *Appl. Phys. Lett.*, **82**(6), 946-948 (2003).
- 33) H. Fujimori, S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Masumoto, “Spintronics in metal–insulator nanogranular magnetic thin films”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **304**(1), 32-35 (2006).
- 34) S. Ge, D. Yao, M. Yamaguchi, X. Yang, H. Zuo, T. Ishii, D. Zhou, F. Li, “Microstructure and magnetism of FeCo–SiO₂ nano-granular films for high frequency application”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 3660-3664 (2007).
- 35) D. Yao, S. Ge, X. Zhou, H. Zuo, “Grain size dependence of coercivity in magnetic metal–insulator nanogranular films with uniaxial magnetic anisotropy”, *J. Appl. Phys.*, **107**, 073902-1-073902-4 (2010).

③～kHz 帯向け

- 36) 早川 康之, “無方向性電磁鋼板の最近の開発動向”, *鉄と鋼*, **106**(10), 683-696 (2020).
- 37) H. D. Arnold, G. W. Elmen, “Permalloy, a new magnetic material of very high permeability”, *The Bell System Technical Journal*, **2**(3), 101-111 (1923).
- 38) 増本 量, 山本 達治, “新合金「センダスト」及び Fe-Si-Al 系合金の磁氣的並に電氣的性質に就て”, *日本金屬學會誌*, **1**(3), 127-135 (1937).
- 39) 増本 健, “アモルファス金属研究の流れ”, *まてりあ*, **37**(5), 339-346 (1998).
- 40) W. Klement Jun, R. H. Willens, Pol Duwez, “Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys”, *Nature*, **187**, 869-870 (1960).
- 41) Pol Duwez, S. C. H. Lin, “Amorphous Ferromagnetic Phase in Iron-Carbon-Phosphorus Alloys”, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4096-4097 (1967).
- 42) S. Ohnuma, Y. Nakanouchi, C. D. Graham, Jr., T. Masumoto, “Magnetic properties of

- amorphous FeCo base ultrafine particles”, *IEEE Trans. Magn.*, **22(5)**, 1098-1100 (1986).
- 43) F. Wang, A. Inoue, Y. Han, S. L. Zhu, F. L. Kong, E. Zanaeva, G. D. Liu, E. Shalaan, F. A.-Marzouki, A. Obaid, “Soft magnetic Fe-Co-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization exceeding 1.9 T and low coercivity of 2 A/m”, *J. Alloys Compd.*, **723**, 376-384 (2017).
 - 44) A. Inoue, H. Koshiba, T. Itoi, A. Makino, “Ferromagnetic Co-Fe-Zr-B amorphous alloys with glass transition and good high-frequency permeability”, *Appl. Phys. Lett.*, **73(6)**, 744-746 (1998).
 - 45) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, T. Masumoto, “High Saturation Magnetization and Soft Magnetic Properties of bcc Fe-Zr-B Alloys with Ultrafine Grain Structure”, *Mater. Trans., JIM*, **31(8)**, 743-746 (1990).
 - 46) M. Yagi, T. Sato, Y. Sakaki, T. Sawa, K. Inomata, “Very low loss ultrathin Co-based amorphous ribbon cores”, *J. Appl. Phys.*, **64(10)**, 6050-6052 (1988).
 - 47) B. S. Berry, W. C. Pritchett, “Magnetic Annealing and Directional Ordering of an Amorphous Ferromagnetic Alloy”, *Phys. Rev. Lett.*, **34(16)**, 1022-1025 (1975).
 - 48) F. E. Luborsky, J. J. Becker, R. O. McCarty, “Magnetic annealing of amorphous alloys”, *IEEE Trans. Magn.*, **11(6)**, 1644-1649 (1975).
 - 49) T. Masumoto, K. Hashimoto, H. Fujimori, “Recent Development of Research on Amorphous Metals”, *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, **25**, 232-244 (1974).
 - 50) T. Masumoto, “Amorphous Magnetic Alloys”, *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, **29**, 265-275 (1980).
 - 51) H. Ishii, M. Naka, T. Masumoto, “Preparation of Amorphous Metallic Powder”, *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, **29**, 343-350 (1980).
 - 52) A. Inoue, T. Masumoto, T. Ekimoto, S. Furukawa, Y. Kuroda, H. S. Chen, “Preparation of Fe-, Co-, and Ni-Based amorphous alloy powders by high-pressure gas atomization and their structural relaxation behavior”, *Met. Trans. A*, **19**, 235-242 (1988).
 - 53) A. Inoue, T. Komura, J. Saida, M. Oguchi, H. M. Kimura, T. Masumoto, “Production of flaky amorphous alloy powders in Co-Si-B system by a two-stage quenching technique of gas atomization and centrifugal spinning”, *Intern. J. rapid solidification*, **4(3)**, 181-195 (1989).
 - 54) J. S. Benjamin, “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying”, *Metall. Trans.*, **1**, 2943-2951 (1970).
 - 55) J. S. Benjamin, “Mechanical Alloying”, *Scientific American*, **234(5)**, 40-49 (1976).
 - 56) A. Y. Yermakov, Y. Y. Yurchikov, V. A. Barinov, “Magnetic properties of amorphous powders of Y-Co alloys produced by grinding”, *Phys. Met. Metall.*, **52(6)**, 50-58 (1981).

- 57) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, J. O. Scarbrough, "Preparation of "amorphous" $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.*, **43(11)**, 1017-1019 (1983).
- 58) Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, "New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure", *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044-6046 (1988).
- 59) G. Herzer, "Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets", *IEEE Trans. Magn.*, **26(5)**, 1397-1402 (1990).
- 60) Y.-H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto, "Ultrahigh Tensile Strengths of $\text{Al}_{88}\text{Y}_2\text{Ni}_9\text{M}_1$ (M=Mn or Fe) Amorphous Alloys Containing Finely Dispersed fcc-Al Particles", *Mater. Trans., JIM*, **31(8)**, 747-749 (1990).
- 61) A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, "Nanocrystalline Soft Magnetic Fe-M-B (M=Zr, Hf, Nb) Alloys Produced by Crystallization of Amorphous Phase (Overview)", *Mater. Trans., JIM*, **36(7)**, 924-938 (1995).
- 62) A. Makino, T. Hatanai, Y. Naitoh, T. Bitoh, A. Inoue, T. Masumoto, "Applications of nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M=Zr, Nb) alloys "NANOPERM[®]", *IEEE Trans. Magn.*, **33(5)**, 3793-3798 (1997).
- 63) M. A. Willard, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, D. Thoma, K. Sickafus, J. O. Cross, V. G. Harris, "Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys", *J. Appl. Phys.*, **84(12)**, 6773-6777 (1998).
- 64) M. A. Willard, M.-Q. Huang, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, J. O. Cross, V. G. Harris, C. Franchetti, "Magnetic properties of HITPERM $(\text{Fe}, \text{Co})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ magnets", *J. Appl. Phys.*, **85(8)**, 4421-4423 (1999).
- 65) J. Long, M. McHenry, D. P. Urciuoli, V. Keylin, J. Huth, T. E. Salem, "Nanocrystalline material development for high-power inductors", *J. Appl. Phys.*, **103**, 07E705-1-07E705-3 (2008).
- 66) A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, "New Excellent Soft Magnetic FeSiBPCu Nanocrystallized Alloys With High B_s of 1.9 T From Nanohetero-Amorphous Phase", *IEEE Trans. Magn.*, **45(10)**, 4302-4305 (2009).
- 67) A. Inoue, K. Ohtera, M. Kohinata, A.-P. Tsai, T. Masumoto, "Glass transition behavior of Al- and Mg-based amorphous alloys", *J. Non-Cryst. Sol.*, **117-118(2)**, 712-715 (1990).
- 68) A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, "Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region", *Mater. Trans., JIM*, **31(3)**, 177-183 (1990).
- 69) A. Inoue, "High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates (Overview)", *Mater. Trans., JIM*, **36(7)**, 866-875 (1995).
- 70) A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Mater.*, **48(1)**, 279-306 (2000).
- 71) A. Inoue, T. Zhang, H. Koshiba, A. Makino "New bulk amorphous Fe-(Co,Ni)-M-B (M=Zr,

- Hf, Nb, Ta, Mo, W) alloys with good soft magnetic properties”, *J. Appl. Phys.*, **83(11)**, 6326-6328 (1998).
- 72) A. Inoue, A. Takeuchi, “Recent development and application products of bulk glassy alloys”, *Acta Mater.*, **59(6)**, 2243-2267 (2011).
 - 73) A. Inoue, F. L. Kong, Y. Han, S. L. Zhu, A. Churyumov, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, “Development and application of Fe-based soft magnetic bulk metallic glassy inductors”, *J. Alloys Compd.*, **731**, 1303-1309 (2018).
 - 74) 小柴 寿人, 内藤 豊, 水嶋 隆夫, 井上 明久, “Fe 基金属ガラス「Liquialloy™」の開発とダストコアへの応用”, *まてりあ*, **47(1)**, 39-41 (2008).
 - 75) H. Matsumoto, A. Urata, Y. Yamada, A. Inoue, “Novel Fe_(97-x-y)P_xB_yNb₂Cr₁ Glassy Alloys With High Magnetization and Low Loss Characteristics for Inductor Core Materials”, *IEEE Trans. Magn.*, **46(2)**, 373-376 (2010).
 - 76) H. Matsumoto, A. Urata, Y. Yamada, A. Inoue, “Novel FePBNbCr glassy alloys “SENNTIX” with good soft-magnetic properties for high efficiency commercial inductor cores”, *J. Alloys Compd.*, **509S**, S193-S196 (2011).
 - 77) B. Speed, G. W. Elmen, “Magnetic properties of compressed powdered iron”, *Journal of the American Institute of Electrical Engineers*, **40(7)**, 596-609 (1921).
 - 78) A. Krings, A. Boglietti, A. Cavagnino, S. Sprague, “Soft Magnetic Material Status and Trends in Electric Machines”, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, **64(3)**, 2405-2414 (2017).
 - 79) H. Shokrollahi, K. Janghorban, “Soft magnetic composite materials (SMCs)”, *J. Mater. Process. Technol.*, **189**, 1-12 (2007). Y. Shirakata, N. Hidaka, M. Ishitsuka, A. Teramoto, T. Ohmi, “High Permeability and Low Loss Ni-Fe Composite Material for High-Frequency Applications”, *IEEE Trans. Magn.*, **44(9)**, 2100-2106 (2008).
 - 80) Y. Shimada, M. Yamaguchi, G. W. Qin, S. Okamoto, O. Kitakami, “Permeability of submicron and nanometer ferromagnetic particle composites”, *J. Appl. Phys.*, **101**, 09M505-1-09M505-3 (2007).
 - 81) C. Jiang, X. Li, S. S. Ghosh, H. Zhao, Y. Shen, T. Long, “Nanocrystalline Powder Cores for High-Power High-Frequency Power Electronics Applications”, *IEEE Trans. Power Electron.*, **35(10)**, 10821-10830 (2020).
 - 82) T. Maeda, H. Toyoda, N. Igarashi, K. Hirose, K. Mimura, T. Nishioka, A. Ikegaya, “Development of Super Low Iron-loss P/M Soft Magnetic Material”, *SEI TECHNICAL REVIEW*, **60**, 3-9 (2005).
 - 83) H. Hojo, N. Akagi, T. Sawayama, H. Mitani, “Newly Developed Iron Powder for Highly Efficient Dust Cores”, *KOBELCO TECHNOLOGY REVIEW*, **30**, 30-35 (2011).
 - 84) 武本 聡, 齊藤 貴伸, “Fe-Si アトマイズ粉を用いた圧粉磁心のコアロス特性に及ぼす粉末粒径, 結晶粒径の影響”, *電気製鋼*, **81(2)**, 117-122 (2010).

- 85) 武本 聡, , “Fe-Si 系圧粉磁心の磁気特性に及ぼす Si 量の影響”, *電気製鋼*, **82(1)**, 57-65 (2011).
- 86) Y. Liu, Y. Yi, W. Shao, Y. Shao, “Microstructure and magnetic properties of soft magnetic powder cores of amorphous and nanocrystalline alloys”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **330**, 119-133 (2013).
- 87) C. Wu, H. Chen, H. Lv, M. Yan, “Interplay of crystallization, stress relaxation and magnetic properties for FeCuNbSiB soft magnetic composites”, *J. Alloys Compd.*, **673**, 278-282 (2016).
- 88) I. Otsuka, T. Kadomura, K. Ishiyama, M. Yagi, “Magnetic Properties of Fe-Based Amorphous Powder Cores with High Magnetic Flux Density”, *IEEE Trans. Magn.*, **45(10)**, 4294-4297 (2009).
- 89) A. H. Taghvaei, F. Mazaleyrat, J. Eckert, “Fabrication and characterization of novel soft magnetic $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{71.2}\text{B}_{24}\text{Y}_{4.8}]_{96}\text{Nb}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ bulk metallic glassy/composite cores with excellent magnetic permeability and low core losses”, *J. Alloys Compd.*, **846**, 156427-1-156427-11 (2020).
- 90) T. Zhou, Y. Liu, R. Wang, J. Ye, J. Li, W. Zhao, V. G. Harris, “Superior soft magnetic properties and mechanical strength in nanocomposites employing a double-percolating microstructure”, *J. Alloys Compd.*, **791**, 1138-1145 (2019).
- 91) B. Yang, Z. Wu, Z. Zou, R. Yu, “High-performance Fe/SiO₂ soft magnetic composites for low-loss and high-power applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 365003-1-365003-6 (2010).
- 92) Y. Zhao, X. Zhang, J. Q. Xiao, “Submicrometer Laminated Fe/SiO₂ Soft Magnetic Composites—An Effective Route to Materials for High-Frequency Applications”, *Adv. Mater.*, **17(7)**, 915-918 (2005).
- 93) C. Wang, Z. Guo, J. Wang, H. Sun, D. Chen, W. Chen, X. Liu, “Industry-oriented Fe-based amorphous soft magnetic composites with SiO₂-coated layer by one-pot high-efficient synthesis method”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **509**, 166924-1-166924-8 (2020).
- 94) B. Zhou, Y. Dong, L. Liu, L. Chang, F. Bi, X. Wang, “Enhanced soft magnetic properties of the Fe-based amorphous powder cores with novel TiO₂ insulation coating layer”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **474**, 1-8 (2019).
- 95) F. Luo, X. Fan, Z. Luo, W. Hu, J. Wang, Z. Wu, G. Li, Y. Li, X. Liu, “Microstructure, formation mechanism and magnetic properties of $\square_2\text{O}_3$ soft magnetic composites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **493**, 165744-1-165744-7 (2020).
- 96) J. Li, J. Yu, W. Li, S. Che, J. Zheng, L. Qiao, Y. Ying, “The preparation and magnetic performance of the iron-based soft magnetic composites with the Fe@Fe₃O₄ powder of in situ surface oxidation”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **454**, 103-109 (2018).
- 97) G. Zhao, C. Wu, M. Yan, “Enhanced magnetic properties of Fe soft magnetic composites by surface oxidation”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **399**, 51-57 (2016).

- 98) L. Qian, J. Peng, Z. Xiang, Y. Pan, W. Lu, “Effect of annealing on magnetic properties of Fe/Fe₃O₄ soft magnetic composites prepared by in-situ oxidation and hydrogen reduction methods”, *J. Alloys Compd.*, **778**, 712-720 (2019).
- 99) S. Wu, A. Sun, W. Xu, Q. Zhang, F. Zhai, P. Logan, A. A. Volinsky, “Iron-based soft magnetic composites with Mn–Zn ferrite nanoparticles coating obtained by sol–gel method”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324(22)**, 3899-3905 (2012).
- 100) Y. Peng, Y. Yi, L. Li, H. Ai, X. Wang, L. Chen, “Fe-based soft magnetic composites coated with NiZn ferrite prepared by a co-precipitation method”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **428**, 148-153 (2017).
- 101) D. H. Jang, T. H. Noh, G. B. Choi, Y. B. Kim, K. Y. Kim, “Effects of the Zn-phosphate coating on magnetic properties of Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{15.5}B₇ nanocrystalline alloy powder cores”, *J. Appl. Phys.*, **99**, 08F113-1-08F113-3 (2006).
- 102) L. L. Evangelista, G. Tontini, A. I. R. Filho, L. E. Machado, B. S. Silva, I. P. C. Silva, G. Hammes, R. Binder, C. Binder, N. J. Batistela, A. N. Klein, V. Drago, “Developments on soft magnetic composites with double layer insulating coating: Synergy between ZnO and B₂O₃”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **497**, 166023-1-166023-9 (2020).
- 103) L. L. Evangelista, A. I. R. Filho, B. S. Silva, G. Hammes, C. Binder, A. N. Klein, V. Drago, “Magnetic properties optimization of an iron-based soft magnetic composite coated by nano-ZnO and boron oxide”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **539**, 168319-1-168319-9 (2021).

◆第2章

2. 1

①GHz帯向け

- 104) 金子 秀夫, 本間 基文, “磁性材料”, *日本金属学会*, 123-124 (1977).
- 105) C. Kittel, “On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption”, *Phys. Rev.*, **73(2)**, 155-161 (1948).
- 106) E. van de Riet, F. Roozeboom, “Ferromagnetic resonance and eddy currents in high-permeable thin films”, *J. Appl. Phys.*, **81(1)**, 350-354 (1997).
- 107) J. C. Sohn, D. J. Byun, S. H. Lim, “Theoretical and experimental permeability spectra of nano-granular Co–Fe–Al–O films for GHz magnetoelastic device applications”, *phys. Stat. sol. (a)*, **201(8)**, 1946-1950 (2004).
- 108) 細野 彰彦, 島田 寛, “非晶質積層膜の異方性と透磁率”, *日本応用磁気学会誌*, **12(2)**, 295-298 (1988).
- 109) 島田 寛, 沼澤 潤二, 米田 与四郎, 細野 彰彦, “MHz帯薄膜透磁率の絶対値測定”, *日本応用磁気学会誌*, **15(2)**, 327-330 (1991).
- 110) F. E. Luborsky, T. O. Paine, “Coercive Force and Remanence of 25-A to 2000-A Diameter

- Cobalt, Iron, and Iron-Cobalt Alloy”, *J. Appl. Phys.*, **31(5)**, 68S-70S (1960).
- 111) F. E. Luborsky, “High Coercive Materials (Development of Elongated Particle Magnets)”, *J. Appl. Phys.*, **32(3)**, 171S-183S (1961).
 - 112) C. Kittel, “Physical Theory of Ferromagnetic Domains”, *Rev. Mod. Phys.*, **21(4)**, 541-583 (1949).
 - 113) F. Bødker, S. Mørup, S. Linderøth, “Surface effects in metallic iron nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.*, **72(2)**, 282-285 (1994).
 - 114) 神谷 格, “ナノ粒子コンポジット”, *色材協会誌*, **77(9)**, 410-416 (2004).
 - 115) 金光 義彦, “ナノ粒子オプトサイエンスの展開”, *応用物理*, **73(7)**, 917-923 (2004).
 - 116) T. Suetsuna, S. Suenaga, T. Fukasawa, “Monolithic Cu–Ni-based catalyst for reforming hydrocarbon fuel sources”, *Appl. Catal. A*, **276(1-2)**, 275-279 (2004).
 - 117) T. Fukasawa, T. Suetsuna, K. Harada, S. Suenaga, “Catalytic Performance of Metal Nanoparticles Supported by Ceramic Composite Produced by Partial Reduction of Solid Solution with Dopant”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88(10)**, 2938-2941 (2005).
 - 118) K. Harada, T. Fukasawa, T. Suetsuna, S. Suenaga, “Small Reformer for Steam Reforming of Methanol Using Ni Nanoparticles on a Ceramic Surface”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30(4)**, 987-989 (2005).
 - 119) J. A. Smith, P. Limthongkul, L. Hartsuyker, S. Y. Kim, S. L. Sass, “Magneto-optical properties of nanocomposite films obtained by partial reduction of (Ni,Mg)O and (Co,Mg)O solid solutions”, *J. Appl. Phys.*, **83(5)**, 2719-2726 (1998).
 - 120) J. Narayan, Y. Chen, “Physical Properties of Oxides Containing Metal Precipitates Part II”, *Philos. Mag. A*, **49(4)**, 475-492 (1984).
 - 121) M. Faraday, “X. The Bakerian Lecture. –Experimental relations of gold (and other metals) to light”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **147**, 145-181 (1857).
 - 122) M. Takagi, “Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films”, *J. Phys. Soc. Japan*, **9(3)**, 359-363 (1954).
 - 123) Ph. Buffat, J-P. Borel, “Size effect on the melting temperature of gold particles”, *Phys. Rev. A*, **13(6)**, 2287-2298 (1976).
 - 124) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, “Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C”, *Chem. Lett.*, **16(2)**, 405-408 (1987).
 - 125) 春田 正毅, “ナノ粒子化による金の触媒作用創出：現代の錬金術”, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **51(11)**, 721-726 (2008).
 - 126) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, “Gold Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45(47)**, 7896-7936 (2006).
 - 127) 荒川 泰彦, “量子ドットの研究：開始から 30 年を経て”, *応用物理*, **83(7)**, 522-525 (2014).

- 128) Y. Arakawa, H. Sakaki, “Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current”, *Appl. Phys. Lett.*, **40(11)**, 939-941 (1982).
- 129) A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, “Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals”, *JETP Lett.*, **34(6)**, 345-348 (1981).
- 130) A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, “Quantum size effect in semiconductor microcrystals”, *Solid State Commun.*, **56(11)**, 921-924 (1985).

③～kHz 帯向け

- 131) S. Taniguchi, M. Yamamoto, “A Note on a Theory of the Uniaxial Ferromagnetic Anisotropy Induced by Cold Work or by Magnetic Annealing in Cubic Solid Solutions”, *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, **6**, 330-332 (1954).
- 132) S. Taniguchi, “A Theory of the Uniaxial Ferromagnetic Anisotropy Induced by Magnetic Annealing in Cubic Solid Solutions”, *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, **7**, 269-281 (1955).
- 133) L. Néel, “Directional Order and Diffusion Aftereffect”, *J. Appl. Phys.*, **30(4)**, 3S-8S (1959).
- 134) Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, “Effects of magnetic field annealing on magnetic properties in ultrafine crystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys”, *IEEE Trans. Magn.*, **25(5)**, 3324-3326 (1989).
- 135) G. Herzer, “Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials”, *Acta Mater.*, **61**, 718-734 (2013).
- 136) F. E. Luborsky, J. L. Walter, “Magnetic anneal anisotropy in amorphous alloys”, *IEEE Trans. Magn.*, **13(2)**, 953-956 (1977).
- 137) F. E. Luborsky, J. L. Walter, “Magnetically induced anisotropy in amorphous alloys of Fe-Ni-P-B”, *IEEE Trans. Magn.*, **13(5)**, 1635-1638 (1977).
- 138) T. Miyazaki, M. Takahashi, “Magnetic Annealing Effect of Amorphous $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ Alloys”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17(10)**, 1755-1763 (1978).
- 139) H. Fukunaga, K. Narita, “Composition Dependence of Induced Anisotropy in Cobalt-Based Amorphous Alloys Containing 4d and 5d Transition Metals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24(1)**, 24-27 (1985).

2. 2

一般的な複合材料関連

- 140) 藤井 太一, “複合材料の歴史的背景と現状”, *日本機械学会誌*, **71(593)**, 704-711 (1968).
- 141) 植村 政彦, “複合材料の歴史—釣竿から自動車まで—”, *繊維学会誌*, **48(12)**, P636-P642 (1992).
- 142) 落合 庄治郎, “複合材料の現状と将来展望”, *まてりあ*, **36(9)**, 892-895 (1997).
- 143) 中山 裕敏, 田中 良平, “複合材料の特徴”, *まてりあ*, **40(2)**, 106-110 (2001).

複合材料関連 (MMC)

- 144) 山根 寿巳, “耐熱金属系複合材料の進歩”, *溶接学会誌*, **51(5)**, 393-401 (1982).
- 145) 塩田 一路, “金属基複合材料の研究動向”, *日本複合材料学会誌*, **13(2)**, 51-55 (1987).
- 146) 森田 幹郎, “MMC(金属基複合材料)”, *日本複合材料学会誌*, **20(1)**, 27-33 (1994).
- 147) 福永 秀春, “金属基複合材料の新展開”, *材料*, **43(487)**, 373-381 (1994).
- 148) 後藤 正治, “最近の高温用複合材料”, *日本金属学会会報*, **25(12)**, 988-992 (1986).
- 149) 大蔵 明光, “金属基複合材料(MMC)の製法と性質”, *日本金属学会会報*, **29(2)**, 91-100 (1990).
- 150) 酒井 茂男, “金属系複合材料の構造設計に求められる特性”, *まてりあ*, **39(11)**, 892-896 (2000).

複合材料関連 (CMC)

- 151) K. Niihara, “New Design Concept of Structural Ceramics –Ceramic Nanocomposites–”, *J. Ceram. Soc. JAPAN*, **99(1154)**, 974-982 (1991).
- 152) 新原 皓一, “セラミックス複合体のナノ構造制御と機械的性質”, *粉体および粉末冶金*, **37(2)**, 348-351 (1990).
- 153) 新原 皓一, 中平 敦, 関野 徹, 左 容昊, “高性能セラミック系ナノコンポジットの開発研究”, *粉体および粉末冶金*, **44(10)**, 887-896 (1997).
- 154) 岡村 清人, “CMC(セラミックス基複合材料)”, *日本複合材料学会誌*, **20(1)**, 34-41 (1994).
- 155) 関野 徹, 左 容昊, 中平 敦, 新原 皓一, “金属分散セラミックスナノコンポジットの力学特性と磁気特性”, *まてりあ*, **38(5)**, 425-428 (1999).
- 156) 香川 豊, 七丈 直弘, “セラミックス複合材料の最近の進歩”, *まてりあ*, **58(7)**, 376-381 (2019).
- 157) 香川 豊, “セラミックス系複合材料の高靱化と現状”, *資源と素材*, **105(15)**, 1113-1118 (1989).
- 158) 香川 豊, “セラミックス基複合材料の力学特性および応用分野”, *応用物理*, **86(6)**, 467-473 (2017).

複合材料関連 (FRP)

- 159) 牧 廣, “FRP について”, *日本ゴム協会誌*, **46(2)**, 81-88 (1973).
- 160) 高松 哲也, “FRP を中心とした複合材料の現状と将来 (その 1 ガラス繊維強化プラスチック)”, *日本ゴム協会誌*, **60(8)**, 423-432 (1987).
- 161) 高松 哲也, “FRP を中心とした複合材料の現状と将来 (その 2 CFRP と ArFRP について)”, *日本ゴム協会誌*, **60(9)**, 485-495 (1987).
- 162) 津田 健, “FRP 構成素材入門 第1章 FRP とその構成素材”, *日本複合材料学会誌*, **33(4)**, 131-140 (2007).

I. 金属ナノ粒子/酸化物の複合材料

(1) 粒界・表面分散型

A. 複合酸化物からの選択還元

- 163) S. Suenaga, T. Suetsuna, K. Harada, T. Fukasawa, “In Situ Formation of Metal Nanoparticles on Ceramic Surface”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87(5)**, 963-966 (2004).
- 164) 末綱 倫浩, 末永 誠一, 深澤 孝幸, 原田 耕一, “金属/セラミックスナノ複合材料の開発”, *日本電子材料技術協会会報*, **37**, 40-43 (2006).
- 165) T. Suetsuna, T. Fukasawa, S. Suenaga, K. Harada, “Defect Control in a Selective Reduction Reaction to Synthesize a Metal/Ceramic Nanocomposite”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90(11)**, 3441-3448 (2007).
- 166) J. A. Smith, P. Limthongkul, S. L. Sass, “Microstructures and Mechanical Properties of Ni-MgO Composites Formed by Displacement and Partial Reduction Reactions”, *Acta Mater.*, **45(10)**, 4241-4250 (1997).
- 167) J. Narayan, Y. Chen, R. M. Moon, R. W. Carpenter, “Characterization of Metal Precipitates in Magnesium Oxide Part I”, *Philos. Mag. A*, **49(2)**, 287-300 (1984).
- 168) G. T. Kraus, Y.-C. Lu, J. E. Trancik, D. M. Mitro, E. P. Giannelis, M. O. Thompson, S. L. Sass, “Synthesis and magnetic properties of Ni-Al₂O₃ thin films”, *J. Appl. Phys.*, **82(3)**, 1189-1195 (1997).
- 169) C. Sudakar, G. N. Subbanna, T. R. N. Kutty, “Hexaferrite-FeCo nanocomposite particles and their electrical and magnetic properties at high frequencies”, *J. Appl. Phys.*, **94(9)**, 6030-6033 (2003).

B. 金属塩+熱処理還元

- 170) V. Aggarwal, L. F. Reichenbach, M. Enders, T. Muller, S. Wolff, M. Crone, M. Türk, S. Bräse, “Influence of Perfluorinated End Groups on the SFRD of [Pt(cod)Me(C_nF_{2n+1})] onto Porous Al₂O₃ in CO₂ under Reductive Conditions”, *Chem. Eur. J.*, **19(38)**, 12794-12799 (2013).
- 171) W. Setthapun, W. D. Williams, S. M. Kim, H. Feng, J. W. Elam, F. A. Rabuffetti, K. R. Poeppelmeier, P. C. Stair, E. A. Stach, F. H. Ribeiro, J. T. Miller, C. L. Marshall, “Genesis and Evolution of Surface Species during Pt Atomic Layer Deposition on Oxide Supports Characterized by in Situ XAFS Analysis and Water-Gas Shift Reaction”, *J. Phys. Chem. C*, **114(21)**, 9758-9771 (2010).

C. 金属塩+ゾルゲル+熱処理還元

- 172) R. D. Shull, J. J. Ritter, A. J. Shapiro, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, “Iron magnetic moments in iron/silica gel nanocomposites”, *J. Appl. Phys.*, **67(9)**, 4490-4492 (1990).
- 173) F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, N. L. V. Carreño, E. Longo, E. R. Leite, R. Muccillo, “Magnetic properties of Ni:SiO₂ nanocomposites synthesized by a modified sol-gel method”, *Appl. Phys. A*, **76**, 621-623 (2003).
- 174) A. Dan, B. Satpati, P. V. Satyam, D. Chakravorty, “Diodelike behavior in glass-metal nanocomposites”, *J. Appl. Phys.*, **93(8)**, 4794-4800 (2003).

D. 共沈+熱処理還元

- 175) A. Santos, J. D. Ardisson, E. B. Tambourgi, W. A. A. Macedo, “Synthesis of granular Fe-Al₂O₃ by the sol-gel method”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **177-181(1)**, 247-248 (1998).
- 176) A. Santos, J. D. Ardisson, A. D. C. Viegas, J. E. Schmidt, A. I. C. Persiano, W. A. A. Macedo, “Structure and magnetism of granular Fe-Al₂O₃”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230(2)**, 1861-1863 (2001).
- 177) A. Wolfbeisser, O. Sophiphun, J. Bernardi, J. Wittayakun, K. Föttinger, G. Rupprechter, “Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts”, *Catal. Today*, **277(2)**, 234-245 (2016).

E. 金属塩+液相還元+ゾルゲル

- 178) Y. Chen, J. Qiu, X. Wang, J. Xiu, “Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds”, *J. Catal.*, **242(1)**, 227-230 (2006).

F. 金属塩+液相熱分解

- 179) Y. Zhang, D. Kang, C. Saquing, M. Aindow, C. Erkey, “Supported Platinum Nanoparticles by Supercritical Deposition”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44(11)**, 4161-4164 (2005).
- 180) Y. Zhang, C. Erkey, “Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review”, *J. Supercrit. Fluids*, **38(2)**, 252-267 (2006).

G. 無電解メッキ法+ゾルゲル

- 181) Y. Kobayashi, V. S.-Maceira, L. M. L.-Marzán, “Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres by Pretreatment Steps in Electroless Plating”, *Chem. Mater.*, **13**, 1630-1633 (2001).
- 182) Y. Kobayashi, Y. Tadaki, D. Nagao, M. Konno, “Deposition of gold nanoparticles on silica spheres by electroless metal plating technique”, *J. Colloid Interface Sci.*, **283(2)**, 601-604 (2005).

H. 無電解メッキ担持法

- 183) H. Ma, Z. Liu, L. Wu, Y. Wang, X. Wang, “Study of a pre-treatment process for electroless copper plating on ceramics”, *Thin Solid Films*, **519(22)**, 7860-7863 (2011).

I. スパッタ法

- 184) G. M. Veith, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, G. W. Ownby, N. J. Dudney, “Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering”, *J. Catal.*, **231(1)**, 151-158 (2005).
- 185) R. V. Gonçalves, R. Wojcieszak, H. Wender, C. S. B. Dias, L. L. R. Vono, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, L. M. Rossi, “Easy Access to Metallic Copper Nanoparticles with High Activity and Stability for CO Oxidation”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 7987-7994 (2015).
- 186) G. M. Veith, A. R. Lupini, S. Rashkeev, S. J. Pennycook, D. R. Mullins, V. Schwartz, C. A. Bridges, N. J. Dudney, “Thermal stability and catalytic activity of gold nanoparticles supported on silica”, *J. Catal.*, **262(1)**, 92-101 (2009).

(2) 粒内分散型

J. ミル・メカニカルアロイング法

- 187) A. W. Weeber, H. Bakker, “Amorphization by ball milling. A review”, *Physica B: Condens. Matter*, **153(1-3)**, 93-135 (1988).
- 188) S. Linderoth, M. S. Pedersen, “Fe-Al₂O₃ nanocomposites prepared by high-energy ball milling”, *J. Appl. Phys.*, **75(10)**, 5867-5869 (1994).
- 189) A. K. Giri, C. de Julián, J. M. González, “Coercivity of Fe-SiO₂ nanocomposite materials prepared by ball milling”, *J. Appl. Phys.*, **76(10)**, 6573-6575 (1994).
- 190) S. C. Axtell, R. Schalek, “Magnetic properties and grain growth stability of nanocomposite Fe-ZrO₂ granular solids prepared by mechanical milling”, *J. Appl. Phys.*, **79(8)**, 5263-5265 (1996).
- 191) J. J. Blackwell, M. P. Morales, K. O’Grady, J. M. González, F. Cebollada, M. A.-Sañudo, “Interactions and hysteresis behaviour of Fe/SiO₂ nanocomposites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242-245(2)**, 1103-1105 (2002).
- 192) 長柄 毅一, 野瀬 正照, 横田 勝, “メカニカルアロイング法による Fe-Zr-O 複合粉末の作製”, *粉体および粉末冶金*, **42(2)**, 166-170 (1995).
- 193) 野瀬 正照, 長柄 毅一, 横田 勝, “メカニカルアロイング法による Fe-6.5% Si-酸化物系複合粉末の作製とその磁気特性”, *粉体および粉末冶金*, **43(1)**, 84-88 (1996).
- 194) 藤枝 正, 池田 伸三, 鈴木 修一, 阿部 輝宜, 青野 泰久, “Fe-SiO₂ ナノコンポジット粒子の電磁波吸収特性”, *日本金属学会誌*, **66(3)**, 135-138 (2002).
- 195) 藤枝 正, 池田 伸三, 鈴木 修一, 日高 貴志夫, 林原 光男, “Fe-SiO₂ ナノグラニューラ粒子の電磁波吸収特性に及ぼす微細組織の影響”, *日本金属学会誌*, **66(12)**, 1345-1349 (2002).
- 196) 藤枝 正, “ナノコンポジット磁性粒子を用いた電磁波吸収材料”, *表面技術*, **62(5)**, 255-260 (2011).
- 197) R. B. Schwarz, T. D. Shen, U. Harms, T. Lillo, “Soft ferromagnetism in amorphous and nanocrystalline alloys”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **283(2-3)**, 223-230 (2004).
- 198) T. D. Shen, R. B. Schwarz, J. D. Thompson, “Soft magnetism in mechanically alloyed nanocrystalline materials”, *Phys. Rev. B*, **72**, 014431-1-014431-8 (2005).

K. スパッタ法

- 199) G. Xiao, C. L. Chien, “Enhanced magnetic coercivity in magnetic granular solids”, *J. Appl. Phys.*, **63(8)**, 4252-4254 (1988).
- 200) S. Tomita, M. Hagiwara, T. Kashiwagi, C. Tsuruta, Y. Matsui, M. Fujii, S. Hayashi, “Ferromagnetic resonance study of diluted Fe nanogranular films”, *J. Appl. Phys.*, **95(12)**, 8194-8198 (2004).

(3) コアシェル型

L. メカノフュージョン法 (ミクロンサイズ)

- 201) F. Jay, V. Gauthier, S. Dubois, “Iron Particles Coated with Alumina: Synthesis by a Mechanofusion Process and Study of the High-Temperature Oxidation Resistance”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89(11)**, 3522-3528 (2006).
- 202) Z. Birčáková, F. Onderko, S. Dobák, P. Kollár, J. Füzer, R. Bureš, M. Fáberová, B. Weidenfeller, J. Bednarčík, M. Jakubčín, J. Szabó, M. Dilyová, “Eco-friendly soft magnetic composites of iron coated by sintered ferrite via mechanofusion”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **543**, 168627-1-168627-14 (2022).
- 203) 丹野 浩一, 横山 藤平, 浦山 清, “メカノフュージョン法による金属/セラミックス複合粒子の製造”, *粉体工学会誌*, **27(3)**, 153-158 (1990).
- 204) 加賀 寿, 田谷 嘉浩, 片山 博, 濱口 由和, “メカノフュージョンによる Al_2O_3 -Cu 複合粉の生成過程と雰囲気酸素の影響”, *粉体および粉末冶金*, **39(7)**, 553-558 (1992).

M. 金属塩＋ゾルゲル被覆＋熱処理還元

- 205) N. J. Tang, H. Y. Jiang, W. Zhong, X. L. Wu, W. Q. Zou, Y. W. Du, “Synthesis and magnetic properties of Fe/SiO₂ nanocomposites prepared by a sol-gel method combined with hydrogen reduction”, *J. Alloys Compd.*, **419(1-2)**, 145-148 (2006).
- 206) N. J. Tang, W. Chen, W. Zhong, H. Y. Jiang, S. L. Huang, Y. W. Du, “Highly stable carbon-coated Fe/SiO₂ composites: Synthesis, structure and magnetic properties”, *Carbon*, **44**, 423-427 (2006).

N. 逆ミセル＋金属塩＋ゾルゲル被覆＋CaH₂還元

- 207) S. Yamamoto, G. Ruwan, Y. Tamada, K. Kohara, Y. Kusano, T. Sasano, K. Ohno, Y. Tsujii, H. Kageyama, T. Ono, M. Takano, “Transformation of Nano- to Mesosized Iron Oxide Cores to α -Fe within Organic Shells Preserved Intact”, *Chem. Mater.*, **23**, 1564-1569 (2011).
- 208) A. Matsumoto, T. Sugiura, M. Kobashi, S. Yamamoto, “Preparation and Magnetic Properties of Nano-Sized Iron Powder Particles Coated with Silica Film by Calcium Hydride Reduction Method”, *Mater. Trans.*, **61(7)**, 1404-1408 (2020).

O. 逆ミセル＋液相還元＋部分酸化

- 209) E. E. Carpenter, S. Calvin, R. M. Stroud, V. G. Harris, “Passivated Iron as Core-Shell Nanoparticles”, *Chem. Mater.*, **15**, 3245-3246 (2003).

P. 液相熱分解＋部分酸化

- 210) H. Khurshid, V. Tzitzios, W. Li, C. G. Hadjipanayis, G. C. Hadjipanayis, “Size and composition control of core-shell structured iron/iron-oxide nanoparticles”, *J. Appl. Phys.*, **107**, 09A333-1-09A333-3 (2010).
- 211) S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. Sun, “Synthesis and Stabilization of Monodisperse Fe Nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128(33)**, 10676-10677 (2006).

Q. 電解メッキ法＋部分酸化

- 212) L. Y. Zhao, K. R. Eldridge, K. Sukhija, H. Jalili, N. F. Heinig, K. T. Leung, “Electrodeposition

of iron core-shell nanoparticles on a H-terminated Si(100) surface”, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 033111-1-033111-3 (2006).

R. 液相還元＋ゾルゲル被覆

- 213) Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. R.-González, L. M. L.-Marzán, “Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7420-7425 (2003).
- 214) Y. Kobayashi, H. Katakami, E. Mine, D. Nagao, M. Konno, L. M. L.-Marzán, “Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stöber method”, *J. Colloid Interface Sci.*, **283**, 392-396 (2005).
- 215) E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno, L. M. L.-Marzán, “Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique”, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 385-390 (2003).
- 216) Q. Nguyen, C. N. Chinnsamy, S. D. Yoon, S. Sivasubramanian, T. Sakai, A. Baraskar, S. Mukerjee, C. Vittoria, V. G. Harris, “Functionalization of FeCo alloy nanoparticles with highly dielectric amorphous oxide coatings”, *J. Appl. Phys.*, **103**, 07D532-1-07D532-3 (2008).
- 217) R. G. Chaudhuri, S. Paria, “Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications”, *Chem. Rev.*, **112**, 2373-2433 (2012).

S. 液相還元＋液相熱分解

- 218) X. Teng, D. Black, N. J. Watkins, Y. Gao, H. Yang, “Platinum-Maghemite Core-Shell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis”, *Nano Lett.*, **3**(2), 261-264 (2003).
- 219) J. Kim, C. Rong, Y. Lee, J. P. Liu, S. Sun, “From Core/Shell Structured FePt/Fe₃O₄/MgO to Ferromagnetic FePt Nanoparticles”, *Chem. Mater.*, **20**(23), 7242-7245 (2008).

T. 逆ミセル＋液相還元＋ゾルゲル被覆

- 220) D.-S. Bae, K.-S. Han, J. H. Adair, “Synthesis and microstructure of Pd/SiO₂ nanosized particles by reverse micelle and sol-gel processing”, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3117-3120 (2002).
- 221) N. Hagura, W. Widiyastuti, F. Iskandar, K. Okuyama, “Characterization of silica-coated silver nanoparticles prepared by a reverse micelle and hydrolysis-condensation process”, *Chem. Eng. J.*, **156**, 200-205 (2010).
- 222) T. Li, J. Moon, A. A. Morrone, J. J. Mecholsky, D. R. Talham, J. H. Adair, “Preparation of Ag/SiO₂ Nanosize Composites by a Reverse Micelle and Sol-Gel Technique”, *Langmuir*, **15**, 4328-4334 (1999).
- 223) Q. Yao, Z.-H. Lu, Z. Zhang, X. Chen, Y. Lan, “One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO₂ nanospheres and their catalysis for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane”, *Sci. Rep.*, **4**, 7597-1-7597-8 (2014).

U. 無電解メッキ法 (ミクロンサイズ)

- 224) N. Matsushita, D. Kim, M. Abe, “High-Flux Density and Low-Core Losses Attained for Ferrite/Permalloy Composite Core”, *IEEE Trans. Magn.*, **42**(10), 2824-2826 (2006).

- 225) S. Mori, T. Mitsuoka, M. Sonehara, T. Sato, N. Matsushita, “High permeability and low loss of Ni-Zn-Fe ferrite/metal composite cores in high frequency region”, *AIP Adv.*, **7**, 056657-1-056657-7 (2017).

V. アーク放電法+部分酸化

- 226) D. Y. Geng, Z. D. Zhang, W. S. Zhang, P. Z. Si, X. G. Zhao, W. Liu, K. Y. Hu, Z. X. Jin, X. P. Song, “Al₂O₃ coated α -Fe solid solution nanocapsules prepared by arc discharge”, *Scripta Mater.*, **48(5)**, 593-598 (2003).
- 227) X. G. Liu, D. Y. Geng, Z. D. Zhang, “Microwave-absorption properties of FeCo microspheres self-assembled by Al₂O₃-coated FeCo nanocapsules”, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 243110-1-243110-3 (2008).
- 228) B. Lu, H. Huang, X. L. Dong, X. F. Zhang, J. P. Lei, J. P. Sun, C. Dong, “Influence of alloy components on electromagnetic characteristics of core/shell-type Fe-Ni nanoparticles”, *J. Appl. Phys.*, **104**, 114313-1-114313-6 (2008).
- 229) B. Lu, X. L. Dong, H. Huang, X. F. Zhang, X.G. Zhu, J. P. Lei, J. P. Sun, “Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320(6)**, 1106-1111 (2008).
- 230) E. M. Koushika, C. Balasubramanian, P. Saravanan, G. Shanmugavelayutham, “Influence of He and N₂ plasma on *in situ* surface passivated Fe nanopowders by plasma arc discharge”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **31**, 475302-1-475302-9 (2019).

W. スパッタ法 (+部分酸化)

- 231) J. Bai, Y.-H. Xu, J. Thomas, J.-P. Wang, “(FeCo)₃Si-SiO_x core-shell nanoparticles fabricated in the gas phase”, *Nanotechnology*, **18**, 065701-1-065701-5 (2007).

X. 金属/酸化物電極を用いたアーク放電法

- 232) X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, B. Lv, X. G. Zhu, J. P. Lei, S. Ma, W. Liu, Z. D. Zhang, “Synthesis, growth mechanism and magnetic properties of SiO₂-coated Co nanocapsules”, *Acta Mater.*, **55(11)**, 3727-3733 (2007).

Y. プラズマスプレー法

- 233) Z. Turgut, J. H. Scott, M. Q. Huang, S. A. Majetich, M. E. McHenry, “Magnetic properties and ordering in C-coated Fe_xCo_{1-x} alloy nanocrystals”, *J. Appl. Phys.*, **83(11)**, 6468-6470 (1998).
- 234) Z. Turgut, N.T. Nuhfer, H.R. Piehler, M.E. McHenry, “Magnetic properties and microstructural observations of oxide coated FeCo nanocrystals before and after compaction”, *J. Appl. Phys.*, **85(8)**, 4406-4408 (1999).
- 235) T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, Y. Kusakibaru, T. Iwaki, K. Nakamura, K. Okuyama, “Facile synthesis of single-phase spherical α '-Fe₁₆N₂/Al₂O₃ core-shell nanoparticles via a gas-phase method”, *J. Appl. Phys.*, **113**, 164301-1-164301-5 (2013).
- 236) 中村 圭太郎, 木下 晶弘, 渡邊 周, 上村 直仁, 高橋 清, “RF 熱プラズマ法によるコ

- アシェル構造磁性ナノ粒子の一段合成”, *粉体工学会誌*, **50(7)**, 495-501 (2013).
- 237) 中村 圭太郎, “プラズマプロセスによるナノ粒子合成と応用”, *エアロゾル研究*, **29(2)**, 98-103 (2014).
- 238) K. Kimoto, “Morphology and crystal structure of fine particles produced by a gas evaporation technique”, *Thin Solid Films*, **32(2)**, 363-365 (1976).
- 239) T. Yoshida, A. Kawasaki, K. Nakagawa, K. Akashi, “The synthesis of ultrafine titanium nitride in an r.f. plasma”, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1624-1630 (1979).
- 240) T. Yoshida, “The Future of Thermal Plasma Processing”, *Mater. Trans., JIM*, **31(1)**, 1-11 (1990).
- 241) T. Yoshida, “Toward a new era of plasma spray processing”, *Pure Appl. Chem.*, **78(6)**, 1093-1107 (2006).
- 242) 原田 俊哉, 吉田 豊信, 小関 敏彦, 明石 和夫, “金属高温蒸気の共凝縮過程に関する研究”, *日本金属学会誌*, **45(11)**, 1138-1145 (1981).
- 243) M. Shigeta, T. Watanabe, “Multi-component co-condensation model of Ti-based boride/silicide nanoparticle growth in induction thermal plasmas”, *Thin Solid Films*, **515(9)**, 4217-4227 (2007).
- 244) M. Shigeta, T. Watanabe, “Growth model of binary alloy nanopowders for thermal plasma synthesis”, *J. Appl. Phys.*, **108**, 043306-1-043306-15 (2010).
- 245) M. Kambara, A. Kitayama, K. Homma, T. Hideshima, M. Kaga, K.-Y. Sheem, S. Ishida, T. Yoshida, “Nano-composite Si particle formation by plasma spraying for negative electrode of Li ion batteries”, *J. Appl. Phys.*, **115**, 143302-1-143302-9 (2014).

I I. 非晶質金属粒子/酸化物の複合材料

- 246) 吉田 英弘, “焼結の基礎 –理論的背景から実際まで– I.さまざまな焼結手法”, *まてりあ*, **58(10)**, 570-575 (2019).

2. 3

- 247) F. Gesmundo, F. Viani, “Application of Wagner’s Theory to the Parabolic Growth of Oxides Containing Different Kinds of Defects: I. Pure Oxides”, *J. Electrochem. Soc.*, **128(2)**, 460-469 (1981).
- 248) F. Gesmundo, F. Viani, “Application of Wagner’s Theory to the Parabolic Growth of Oxides Containing Different Kinds of Defects: II. Doped Oxides”, *J. Electrochem. Soc.*, **128(2)**, 470-479 (1981).
- 249) 梶山 正孝, “金属材料の高温酸化とその対策”, *金属表面技術*, **10(9)**, 323-328 (1959).
- 250) 斎藤 安俊, “耐熱合金の高温酸化における希土類元素の役割”, *鉄と鋼*, **65(7)**, 747-771 (1979).
- 251) 永井 宏, 村井 照幸, 三谷 裕康, “Fe-20Cr 合金の高温耐酸化性に及ぼす希土類元素および数種の活性元素添加の影響”, *日本金属学会誌*, **42(12)**, 1138-1144 (1978).
- 252) B. E. Deal, A. S. Grove, “General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon”, *J. Appl.*

Phys., **36(12)**, 3770-3778 (1965).

- 253) G. C. Wood, “High-temperature oxidation of alloys”, *Oxid. Met.*, **2**, 11-57 (1970).
- 254) P. Tomaszewicz, G. R. Wallwork, “Observations of nodule growth during the oxidation of pure binary iron-aluminum alloys”, *Oxid. Met.*, **19**, 165-185 (1983).
- R. Prescott, M. J. Graham, “The oxidation of iron-aluminum alloys”, *Oxid. Met.*, **38**, 73-87 (1992).
- 255) R. C. Hall, “Single-Crystal Magnetic Anisotropy and Magnetostriction Studies in Iron-Base Alloys”, *J. Appl. Phys.*, **31(6)**, 1037-1038 (1960).

◆第3章

3. 1

- 256) T. Suetsuna, S. Suenaga, K. Harada, M. Tomimatsu, “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**, 084321-1-084321-5 (2009).
- 257) T. Suetsuna, S. Suenaga, S. Sakurada, K. Harada, M. Tomimatsu, T. Takahashi, “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**, 1793-1798 (2011).
- 258) T. Suetsuna, K. Harada, T. Takahashi, S. Suenaga, “Bulk nanocomposite using self-forming core/shell nanoparticles and its magnetic properties for high-frequency applications”, *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A307-1-07A307-3 (2012).
- 259) T. Suetsuna, S. Suenaga, T. Takahashi, K. Harada, “Synthesis of self-forming core/shell nanoparticles of magnetic metal/nonmagnetic oxide”, *Acta Mater.*, **78**, 320-327 (2014).

3. 4

- 260) 仲村 龍介, 床桜 大輔, 李 正九, 森 博太郎, 中嶋 英雄, “金属ナノ粒子の酸化による中空構造体の形成”, *まてりあ*, **47(7)**, 368-374 (2008).
- 261) 永田 和宏, 後藤 和弘, “金属酸化物中の拡散 第1回 金属酸化物中をイオンはどう拡散するか”, *日本金属学会会報*, **26(1)**, 24-32 (1987).
- 262) 及川 洪, “鉄中の格子拡散”, *鉄と鋼*, **68(10)**, 1489-1497 (1982).
- 263) 永田 和宏, 後藤 和弘, “金属酸化物中の拡散 第2回 金属酸化物結晶中の拡散”, *日本金属学会会報*, **26(2)**, 109-118 (1987).
- 264) K. Satô, “The Kirkendall Effect in Diffusion of Aluminum into α -Iron”, *Trans., JIM*, **4(3)**, 121-124 (1963).
- 265) 平野 賢一, 菱沼 章道, “Fe-Al 合金 α 固溶体の相互拡散”, *日本金属学会誌*, **32(6)**, 516-521 (1968).

- 266) 西田 恵三, 山本 強, 永田 卓雄, “Fe 中への Al 蒸気拡散に関する研究”, *日本金属学会誌*, **34(6)**, 591-596 (1970).
- 267) 羽坂 雅之, 沖 憲典, 江口 鉄男, “Fe-Al 規則格子合金の空孔濃度と自己拡散”, *日本金属学会誌*, **37(10)**, 1101-1107 (1973).
- 268) A. B. Campbell, III, B. D. Sartwell, P. B. Needham, Jr., “Depth profiling of ion-implanted alloys”, *J. Appl. Phys.*, **51(1)**, 283-289 (1980).
- 269) J. Hirvonen, J. Räisänen, “Diffusion of aluminum in ion-implanted alpha iron”, *J. Appl. Phys.*, **53(4)**, 3314-3316 (1982).
- 270) N. Cabrera, N. F. Mott, “Theory of the oxidation of metals”, *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 163-184 (1949).
- 271) W. E. Boggs, “The High-Temperature Oxidation Resistance of Iron-Silicon-Aluminum Alloys”, *Oxid. Met.*, **10(4)**, 277-289 (1976).
- 272) 梶山 正孝, 中山 忠行, “Fe-Si および Fe-Si-Al 合金の高温酸化被膜”, *日本金属学会誌*, **23(9)**, 534-538 (1959).
- 273) 池田 清一, 伊藤 伍郎, “Fe-Al-Cr-Ti 合金の耐酸化性と機械的性質におよぼす Si 添加の影響”, *日本金属学会誌*, **38(6)**, 533-538 (1974).

3. 5

- 274) T. Nakamura, K. Hatakeyama, “Complex Permeability of Polycrystalline Hexagonal Ferrites”, *IEEE Trans. Magn.*, **36(5)**, 3415-3417 (2000).
- 275) G. C. Papaefthymiou, “Nanometer size clusters and particles: a comparative study of magnetic behavior”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, e1227-e1229 (2004).
- 276) Z. Mao, D. Chen, Z. He, “Equilibrium magnetic properties of dipolar interacting ferromagnetic nanoparticles”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 2335-2338 (2008).

◆第4章

4. 1

- 277) L. Qiao, F. Wen, J. Wei, J. Wang, F. Li, “Microwave permeability spectra of flake-shaped FeCuNbSiB particle composites”, *J. Appl. Phys.*, **103**, 063903-1-063903-5 (2008).
- 278) Y. Zhao, X. Zhang, J. Q. Xiao, “Submicrometer Laminated Fe/SiO₂ Soft Magnetic Composites—An Effective Route to Materials for High-Frequency Applications”, *Adv. Mater.*, **17(7)**, 915-918 (2005).
- 279) T. Suetsuna, S. Suenaga, K. Harada, “Bulk nanogranular composite of magnetic metal and insulating oxide matrix”, *Scripta Mater.*, **113**, 89-92 (2016).
- 280) T. Suetsuna, K. Harada, S. Suenaga, “Fabrication of nanogranular flakes of magnetic metallic

nanoparticles in an oxide matrix”, *J. Mater. Res.*, **31(23)**, 3694-3703 (2016).

4. 3

- 281) 中本 圭一, “走査型プローブ顕微鏡の基礎と応用”, *日本画像学会誌*, **50(5)**, 432-438 (2011).

4. 4

- 282) N. C. Halder, C. N. J. Wagner, “Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements”, *Acta Crystallogr.*, **20**, 312-313 (1966).
- 283) N. C. Halder, C. N. J. Wagner, “Analysis of the Broadening of Powder Pattern Peaks Using Variance, Integral Breadth, and Fourier Coefficients of the Line Profile”, *Advances in X-Ray Analysis*, **9**, 91-102 (1966).

4. 5

- 284) R. M. Bozorth, J. G. Walker, “Magnetic Crystal Anisotropy and Magnetostriction of Iron-Nickel Alloys”, *Phys. Rev.*, **89(3)**, 624-628 (1953).
- 285) J. W. Shih, “Magnetic Properties of Iron-Cobalt Single Crystals”, *Phys. Rev.*, **46**, 139-142 (1934).
- 286) H. Clow, “Very Low Coercive Force in Nickel-iron Films”, *Nature*, **194**, 1035-1036 (1962).
- 287) J. C. Slonczewski, S. Middelhoek, “Energy of Walls in Thin Magnetic Double Permalloy (Ni-Fe) Films”, *Appl. Phys. Lett.*, **6(7)**, 139-140 (1965).
- 288) S. Middelhoek, “Domain-Wall Structures in Magnetic Double Films”, *J. Appl. Phys.*, **37(3)**, 1276-1282 (1966).

◆第5章

5. 1

- 289) T. Suetsuna, H. Kinouchi, T. Kawamoto, N. Sanada, “Soft magnetic composite containing magnetic flakes with in-plane uniaxial magnetic anisotropy”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **473**, 416-421 (2019).
- 290) T. Suetsuna, H. Kinouchi, N. Sanada, “Roles of cobalt and boron in FeCoBSi soft magnetic composite with in-plane uniaxial magnetic anisotropy”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **519**, 167475-1-167475-8 (2021).
- 291) H. Kinouchi, N. Sanada, T. Suetsuna, “Evaluation of three-dimensional electromagnetic properties of a soft magnetic composite containing amorphous Fe-Co-B-Si magnetic flakes with magnetic anisotropy”, *AIP Adv.*, **12**, 035123-1-035123-4 (2022).

5. 4

- 292) 水谷 宇一郎, “メカニカルアロイングによるアモルファス合金生成の機構”, *電気製鋼*, **62(2)**, 125-134 (1991).
- 293) 山内 勇, 大中 逸雄, 小柴 恵一, “粉末法によるアモルファス形成能の評価方法と Co-Cr-P-B 系合金への応用”, *日本金属学会誌*, **56(6)**, 656-663 (1992).
- 294) 藤森 啓安, 菊地 紀雄, 小尾 俣久, 増本 健, “高透磁率非晶質 Co-Fe 系合金について”, *日本金属学会誌*, **41(2)**, 111-116 (1977).
- 295) 井上 明久, 増本 健, 菊地 紀雄, 峯村 哲郎, “(Fe,Ni,Co)-Si-B 系非晶質合金の結晶化におよぼす組成の効果”, *日本金属学会誌*, **42(3)**, 294-303 (1978).

5. 5

- 296) C. P. Steinmetz, “On the law of hysteresis”, *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, **IX(1)**, 3-64 (1892).

謝辞

本論文は、東京大学大学院工学系研究科 霜垣幸浩教授の御指導を頂き、まとめたものです。霜垣教授には、主査を快く引き受けて頂き、言葉では言い尽くせないほど感謝しております。母校で博士号の学位を取りたいと願っていましたが、霜垣教授がいなければその願いが叶う事はなかったと思います。主査を引き受けて頂き本当に有り難うございました。また、論文をまとめるにあたっては、約1年半にわたり多くの御指導と御鞭撻を賜りました。研究内容に関して懇切丁寧に御指導頂いただけでなく、博士論文としてのまとめ方、論理の組み立て方、専門用語の正確な使い方、学問に向き合う真摯な姿勢等、非常に多くの事を御教授・御指導頂きました。特に、博士論文として1つの領域を体系的にまとめる重要性、物理現象の本質を捉えるために学問として正確に理解する重要性に関しては、御教授頂き大変勉強になりました。心より感謝申し上げます。また、御多忙にもかかわらず、私のために非常に多くの時間を割いて頂いた事に、何より本当に感謝しております。どうも有り難うございました。

論文審査においては、東京大学大学院工学系研究科 森田一樹教授、近藤高志教授、川崎雅司教授、大阪大学大学院工学研究科 神原淳教授に多くの有益な御助言を賜りました。謹んで感謝の意を表します。森田教授には、本論文原稿の不備を数多く御指摘頂きました。また、教科書を御貸し頂いたり、講義資料を御送り頂いたりして、金属の酸化反応や拡散機構等に関して詳しく御教授頂きました。深く感謝致します。近藤教授には、材料設計や研究戦略の示し方等に関して、多くの有益な御助言を賜りました。深く感謝致します。川崎教授には、論文構成や、論理の組み立て方、研究成果の示し方等に関して、多くの有益な御助言を賜りました。深く感謝致します。神原教授には、プラズマスプレー法に関して詳しく御教授頂き、本論文原稿を懇切丁寧に添削頂きました。深く感謝致します。また、論文検討会、本審査においては、遠路お越し頂き、本当に有り難うございました。

なお、本論文の研究は、(株)東芝研究開発センターにて、2004年から2021年の間に、末永誠一氏、原田耕一氏、高橋利英氏、富松麻紀氏、木内宏彰氏、眞田直幸氏、河本崇博氏等とともに行ったものです。末永氏、原田氏、高橋氏、富松氏、木内氏、眞田氏、河本氏には、研究を進めるにあたり、多大な御協力を頂きました。深く感謝致します。特に、上司の末永氏には、研究に関するありとあらゆる事を御教授・御指導頂きました。私の研究者としての礎を築いてくれたのは間違いなく末永氏であり、頂いた御指導の全ては今も私にとって極めて大きな財産になっています。心から感謝しております。本当にどうも有り難うございました。

最後に、日々の研究生活を全面的に支えてくれた家族に深く感謝致します。

令和5年9月
末綱 倫浩