

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26289251

研究課題名（和文）次世代デジタルモバイル対応高機能ハイブリッド磁性粒子の開発

研究課題名（英文）Development of hybrid magnetic particles for next-generation digital mobile application

研究代表者

杉本 諭（SUGIMOTO, SATOSHI）

東北大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：10171175

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,500,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、将来のデジタルモバイル機器用の高周波対応、高電気抵抗、高透磁率の磁性粒子を作製するため、高透磁率の強磁性アモルファスサブマイクロ粒子（AFBS）を化学的方法により作製し、その表面をフェライトめっき法によって電気抵抗の高いNiZnフェライトナノ粒子（NZF）をコートしたハイブリッド磁性粒子（ANC）の開発を目的とした。その結果、超音波攪拌とオレイン酸ナトリウムの添加により高分散AFBSの作製に成功した。また、NZFコートしたANCも目標以上の電気抵抗率を示した。さらに、ANCのポリマー複合体は、高い比透磁率は示さなかったが、電気抵抗率が高く、電磁波吸収特性も既存材料と同等であった。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research was to develop hybrid magnetic particles (ANC) for next-generation digital mobile application. The ANC were prepared by NiZn ferrite (NZF) plating on the surface of amorphous Fe-B sub-micron particles (AFBS). The following results were obtained. Dispersity of AFBS was improved using ultrasonic agitation and addition of sodium oleate. ANC showed high electric resistivity. The polymer composites using ANC did not show high permeability but they showed high electric resistivity and good microwave absorption properties comparable to existing materials.

研究分野：磁性材料

キーワード：磁性粒子 高周波 電気抵抗 透磁率 電磁波吸収

1. 研究開始当初の背景

デジタル携帯機器の台頭により、周波数は高周波化し高周波ノイズが問題となっている。また、機器低背化に伴い、半導体パッケージやインダクタなど部材にも薄型化が要求されている。半導体パッケージ基板(PKG)では、コアレス、基板レスが進み、柔軟性も要求されていき、積層チップインダクタ(LCI)でも、樹脂によるフィルム化積層法が期待されている。ただし、LCIではフェライトのような磁心の役割をする高透磁率材料の粒子を樹脂に複合化しなければならない。これに望まれる高透磁率粒子としては、高周波域における渦電流の発生による透磁率の劣化を避けるため、高い電気抵抗が必要とされている。また、今後のPKGの配線幅が数十 μm へ、LCIにおける層厚も薄くなることから、フィルム化積層法に用いられる磁性粒子はサブマイクロサイズである必要がある。すなわち切望されている材料は、低コストで作製が可能で高周波に対応、高電気抵抗、高透磁率のサブマイクロ粒子である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、化学的方法により透磁率の高い強磁性アモルファスサブマイクロ粒子を作製し、さらにその表面をフェライトめっき法によって電気抵抗の高い磁性酸化物であるフェライトナノ粒子でコートさせたヘテロ組織を有するハイブリッドサブマイクロ粒子を開発する。

3. 研究の方法

サブ μm サイズのアモルファスFe-B(AFBS)粒子の作製は、水溶液中で強還元剤によりFeイオンを急速に還元しアモルファス状の粒子として析出させる直接還元法を用いた。その作製法を図1に示す。なお、反応液の攪拌にはプロペラ攪拌と超音波攪拌を用い、均一性を検討した。

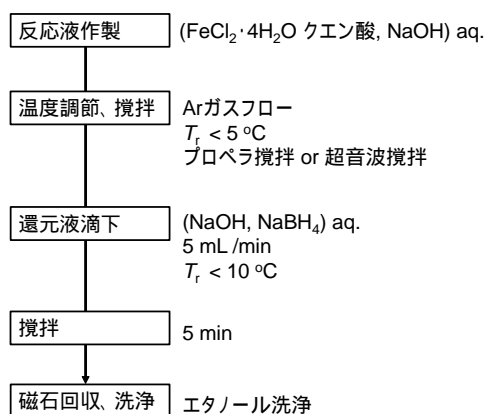


図1 AFBS作製のフローチャート

得られたAFBSに対して、スピネルフェライト膜を直接形成できるフェライトめっき法にてNi-Znフェライトナノ粒子(NZFN)をコートした。その工程を図2に示す。

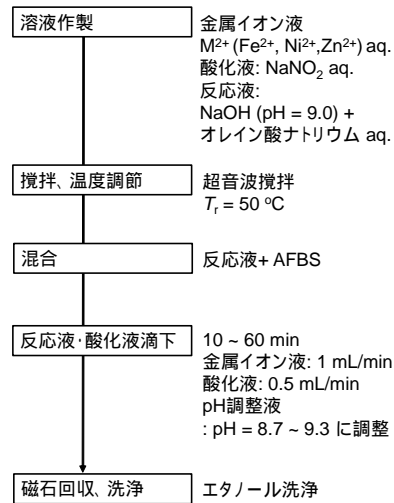


図2 フェライトめっき処理のフローチャート

相の同定にはX線回析、磁気測定にはVSM、組織観察にはSEMおよびFE-SEM、TEMを用いた。また、作製した複合粒子(ANC)を用いたポリマー複合体を作製し、その比透磁率、比誘電率を、同軸管法によりベクトルネットワークアナライザを用いて0.1 ~ 10 GHzの帯域で測定した。さらに同軸管法により測定した高周波磁気特性から反射損失RLを算出して評価を行った。このとき、RLが-20 dB以下となる状態を電磁波吸収特性が得られた状態とし、そのときの周波数と厚さ(整合周波数、整合厚さ)の積であるfd値を用いて薄型性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) アモルファスFe-Bサブミクロン粒子(AFBS)の作製

まず、AFBSの作製において分散性が高い粒子を作製できるか検討した。特に超音波攪拌を用いて作製したAFBSの組織や諸特性、分散度を評価し、既存の方法と比較した結果、プロペラ攪拌で作製した粉末試料は、飽和磁化 $s = 158.41 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 、残留磁化 $r = 5.18 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 、保磁力 $H_c = 4.52 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ を示す平均1次粒子径 $d_{\text{ave}} = 338 \text{ nm}$ のアモルファスFe-Bサブミクロン粒子であったのに対し、超音波攪拌で作製した粉末試料は、超音波攪拌の強度Aによって平均1次粒子径が $d_{\text{ave}} = 498 \sim 557 \text{ nm}$ で変化するが、最も小さかったA=30%の試料では、 $d_{\text{ave}} = 498 \text{ nm}$ で、磁気特性も $s = 161.90 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $r = 4.01 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 、保磁力 $H_c = 3.54 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ を示した。そのSEM組織を超音波攪拌の強度Aを変化させた試料も含めて図3に示す。さらにその分散度を、粒度分布よりメジアン径 d_{50} とSEM像から算出した平均1次粒子径 d_{ave} の比 d_{50}/d_{ave} から評価したところ、図3に示すように、プロペラ攪拌で作製したアモルファスFe-Bサブミクロン粒子(p-AFBS)では2.64であったのに対し、超音波攪拌で作製したA

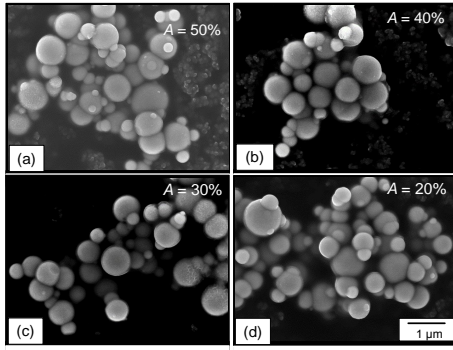


図3 超音波撹拌で作製した AFBS の二次電子像 (a) A = 50 %、(b) A = 40 %、(c) A = 30 %、(d) A = 20 %

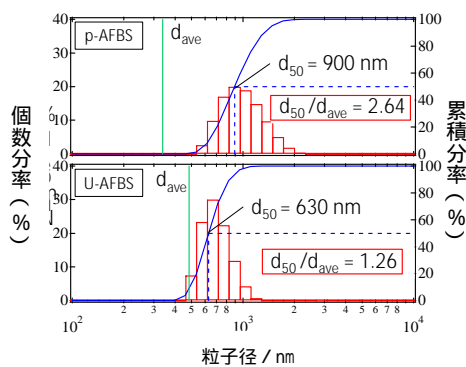


図4 プロベラ撹拌(p-AFBS)と超音波撹拌(U-AFBS)で作製した AFBS 粒子の粒度分布と分散度

モルファス Fe-B サブミクロン粒子(U-AFBS)は 1.07~1.26 と、より理想値である 1 に近い値を示し、分散性が高いことがわかった。ゆえに超音波撹拌によって、分散性の高い AFBS の作製に成功したといえる。

(2) アモルファス Fe-B (AFBS) / Ni-Zn フェライト (NZF) 複合粒子 (ANC) の作製

続いて (1) で作製した U-AFBS にフェライトめっきを行い、アモルファス Fe-B / Ni-Zn フェライト (NZF) 複合粒子の作製を試みた。なお、U-AFBS の凝集を防ぐため、オレイン酸ナトリウムを使用した。そこで、まず、オレイン酸ナトリウムの濃度によるゼータ電位を測定したのち、十分な分散が期待できる濃度を選択し、水溶液中の U-AFBS の磁気特性、組織へのオレイン酸ナトリウムの影響を調査した。続いて U-AFBS にフェライトめっき及びオレイン酸ナトリウムを加えたフェライトめっきを行い、作製した試料の磁気特性、組織、被覆率、電気抵抗率を調査した。

pH = 9.0 の水溶液において、オレイン酸ナトリウム濃度が $C_{SO} = 0.1 \text{ mM}$ のとき、分散度の指標である AFBS のゼータ電位は、 -54.95 mV となり、無添加のものよりも分散度が高くなった。また、オレイン酸ナトリウ

ムが存在することにより、Fe 系酸化物ナノ粒子の生成が抑制された。オレイン酸ナトリウムを使用したフェライトめっきにおいても、図2で示すように Ni-Zn フェライトが確認された。ゆえに AFBS にフェライトめっきを施すことにより、アモルファス Fe-B (AFBS) / Ni-Zn フェライト (NZF) 複合粒子 (ANC) が作製されたといえる。

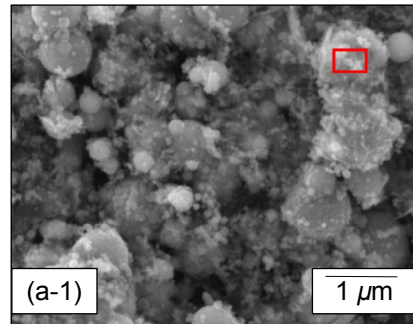


図5 フェライトめっきした AFBS の SEM 像

また、これら ANC における NZF の被覆率と電気抵抗を調べた。図6にオレイン酸ナトリウム添加フェライトめっきと同添加無のフェライトめっきの ANC 試料におけるフェライトめっき時間による被覆率の変化を示した。これを見ると、オレイン酸ナトリウム無の試料の方が被覆率は高いことがわかる。一方、電気抵抗は、図7に示すようにオレイン酸添加

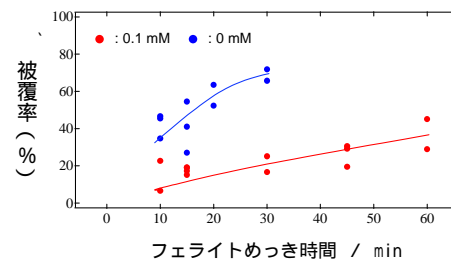


図6 ANC におけるフェライトめっき時間による被覆率の変化。0.1 mM : オレイン酸ナトリウム添加、0 mM : 同添加なし

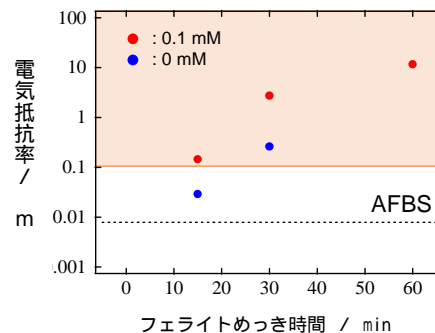


図7 フェライトめっき時間による ANC の電気抵抗率、0.1 mM : オレイン酸ナトリウム添加、0 mM : 同無

フェライトめっきの ANC 試料の方が高く、その値は、 ≈ 0.145 から $0.260 \Omega \cdot m$ の電気抵抗を示し、目標とする $\geq 0.1 \Omega \cdot m$ を満たした。ただ、オレイン酸ナトリウム添加の ANC においては NZF の被覆率が低いにもかかわらず、電気抵抗率の上昇率が大きかった理由としては、AFBS 表面に付着したオレイン酸イオンが絶縁層の役割を果たしたためではないかと考えられる。

(3) アモルファス Fe-B (AFBS) / Ni-Zn フェライト (NZF) 複合粒子 (ANC) の高周波磁気特性

続いて、(2) で得られた複合粒子 (ANC) のポリマー複合体を作製し、電気抵抗率、高周波磁気特性及び電磁波吸収特性について調査した。その結果、ポリマー複合体は 60 vol.% 付近の高充填率においても、 $\rho = 10 \Omega \cdot m$ 程度の電気抵抗率を示した。また、そのポリマー複合体の比透磁率 μ_r は、図 8 に示すように UHF 帯 (0.3 ~ 3.0 GHz) にて AFBS のポリマー複合体の比透磁率よりも低い値をとった。

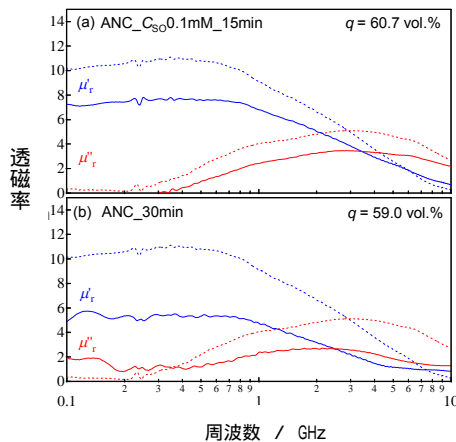


図 8 ANC ポリマー複合体の比透磁率の周波数依存性、(a) オレイン酸ナトリウム添加 15 分間フェライトめっきした ANC、(b) オレイン酸ナトリウム添加なしでフェライトめっきした ANC、(破線 U-AFBS 60.2 vol.%)

次に ANC のポリマー複合体の電磁波吸収特性を調べた。図 9 にその結果を示した。整合周波数は、AFBS の整合周波数よりも低周波側にあり、それらはオレイン酸ナトリウム添加 15 分間フェライトめっきした ANC のポリマー複合体で $0.625 \sim 1.07$ GHz、オレイン酸ナトリウム添加なしでフェライトめっきした ANC のポリマー複合体で、 $0.168 \sim 0.742$ GHz を示した。さらに ANC のポリマー複合体の $f_m d_m$ 積は、オレイン酸ナトリウム添加 15 分間フェライトめっきした ANC のポリマー複合体で $f_m d_m = 3.23 \sim 3.33$ GHz \cdot mm であり、オレイン酸ナトリウム添加なしでフェライトめっき

した ANC のポリマー複合体 $f_m d_m = 3.77 \sim 3.81$ GHz \cdot mm を示した。これは、UHF 帯の低周波域では、報告されている材料と同等もしくは小さな値を示した。

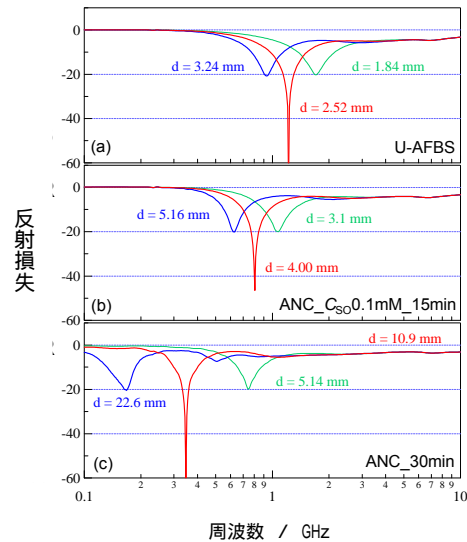


図 9 AFBS 及び ANC ポリマー複合体の反射損失、(a) U-AFBS、(b) オレイン酸ナトリウム添加 15 分間フェライトめっきした ANC のポリマー複合体、(c) オレイン酸ナトリウム添加なしでフェライトめっきした ANC のポリマー複合体

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 諭 (SUGIMOTO, Satoshi)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10171175