

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18206030
 研究課題名（和文） GHz 帯域対応スピナノクラスター分散型高性能電子部品材料の開発
 研究課題名（英文） Development of spin-nanocluster based material for highly qualified electronic device in GHz band
 研究代表者
 高橋 研 (TAKAHASHI MIGAKU)
 東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授
 研究者番号：70108471

研究成果の概要：

磁性ナノ粒子（スピナノクラスター）の高周波電子部品材料への応用を念頭に、磁性材料をナノサイズ化して発現する超常磁性の磁気共鳴周波数および透磁率について理論的・実験的に検証を行った。結果として、190emu/g の高飽和磁化を有する Fe スピナノクラスターの合成ならびに 3nm～12nm の粒径制御に成功した。また、超常磁性スピナノクラスターは熱磁界を有効磁気異方性磁界とした GHz 帯域駆動が可能であることを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	18,200,000	5,460,000	23,660,000
2007年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2008年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
年度			
年度			
総計	37,600,000	11,280,000	48,880,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：磁性ナノ粒子、複合材料、自己組織化、高周波デバイス

1. 研究開始当初の背景

大容量の情報が瞬時にやりとりされるユビキタスネットワーク社会において、内部回路における消費電力の低減などの高機能小型高周波通信機器・メモリデバイスが切望されている。例えば、携帯電話における消費電力全体の約 6 割を占める配線ボードおよびバッファ回路の消費電力低減のため、超低誘電率材料開発および配線サイズ・形状の最適化により高特性インピーダンス化が図られている。しかしながら、これら従来手法による低消費電力化にも限界が指摘され始めている。特性インピーダンスは誘電体ボードの透磁率にも依存し、透磁率の増大により高イン

ピーダンス化することは学問的に知られているが、誘電体中に磁性体を含有させその透磁率を制御することにより高特性インピーダンス化を図る試みは端緒についたばかりであり、現在までのところ実現には至っていない。GHz 帯域に対応した低損失配線ボード基板材料等の高周波デバイスへの応用を念頭に、本研究では、強磁性体をナノメートルサイズに小さくすることで初めて発現する超常磁性に着目し、超常磁性ナノ粒子（スピナノクラスター）を誘電体（絶縁体、ポリマー）中に含有させることで透磁率を制御する手法を提案する。超常磁性スピナノクラスターを適用することにより、等方的な透磁

率を維持しつつ、高周波特性を獲得できる可能性を探る。

2. 研究の目的

Fe、Co およびそれらの合金、Co-貴金属合金を中心とした高飽和磁化材料をナノ粒子化（スピナノクラスター）し、ポリマーを中心とした誘電体中にスピナノクラスターを凝集なく均一に分散させたスピナノクラスター／誘電体の新規複合材料の開発を行う。これら複合材料の構造ならびに静的・動的磁気特性の評価を通して、2次元または3次元磁気等方性を有する超常磁性スピナノクラスターを適用することによって実現可能な透磁率の制御範囲を明確にする。

3. 研究の方法

(1) Fe スピナノクラスターの化学合成

Fe スピナノクラスターは、水分および酸素濃度 1~10 ppm 程度以下のグローブボックス内において、熱分解法と還元法の二種類の方法によって合成を行った。本研究において重要視しているスピナノクラスターの均一粒径制御に関しては、熱分解法では、主に反応温度、Fe 原材料／界面活性剤比率、あるいは、Fe 原材料／反応溶液比率をプロセスパラメータとして粒径制御に必要な最適条件を見出す。一方、還元法では、主に溶媒の種類および反応時間を系統的に変化させ、さらに、Fe 原材料／界面活性剤比率を系統的に変化させることにより粒径制御を試みる。また、熱分解法においては、粒径の反応時間変化、ならびに、赤外線分光を用いた Fe 原材料の分解過程等の評価を通して、合成段階における粒子成長過程と飽和磁化との相関を探った。

(2) 2次元超常磁性スピナノクラスターの原理実証

スピナノクラスターの磁気モーメントが3次的に熱揺動する3次元超常磁性よりも優れた高周波特性を期待される2次元超常磁性について、 $K_u < 0$ の特異な磁気異方性を示す h.c.p.-Co-Ir 不規則合金 (Ir 組成 10 at.% 以上) に着目し、その合金ターゲットと SiO₂ 絶縁体ターゲットとのコスパッタリング法を用いて c 面配向グラニューラー型 Co-Ir 合金スピナノクラスター集合体の形成を試みた。面方位に依存した静的磁気特性を詳細に検討し、2次元超常磁性の実証を試みた。

(3) 超常磁性スピナノクラスターの動的磁気特性

3次元超常磁性を示す Fe スピナノクラスター、あるいは、2次元超常磁性を示す Co-Ir スピナノクラスターの高周波磁気特性、特に、磁気共鳴周波数と透磁率（磁化率）

の粒径依存性について、磁気モーメントの熱揺動を3次元空間的・時間的にランダム分布した熱磁界として組み込んだ数値計算手法（Landau-Lifshitz-Gilbert方程式：LLG方程式）を用いて評価を行った。また、粒径を制御して合成した各種スピナノクラスター集合体の透磁率スペクトルから、磁気共鳴周波数ならびに透磁率の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 高飽和磁化 Fe スピナノクラスターの化学合成

還元法では、200 °Cの反応温度において Fe 原材料と界面活性剤のモル比および反応時間を精密制御することにより、Fe スピナノクラスター粒径を図1に示す透過型電子顕微鏡（TEM）像のように 3nm~20nm まで制御することに成功した。一方、熱分解法では、反応温度 180°Cおよび反応時間 60分において Fe カルボニル／界面活性剤のモル比率よりもむしろ Fe カルボニル／溶媒量の比率が粒径制御に強く影響し、その比率を精密制御することにより 3.5nm~11.3nm 程度まで粒径を制御することに成功した。これらの結果から、Fe ナノ粒子の粒径制御は合成手法によって異なることが分かる。一般に、反応初期の核生成過程と核の周囲に原子が付着する粒子成長過程の二つの過程で構成されていることが知られている。特に、界面活性剤の増大は粒子成長過程を抑制する効果があることが指摘されている。よって、還元法と熱分解法で粒径制御の合成パラメータが異なることを意味している。また、粒径分散値は還元法では粒径によらず 15~20%程度であり、一方、熱分解法では 5%~11%以下となることが分かり、熱分解法で合成した方が粒径の均一性に優れていることが分かる。熱分解法では Fe 原

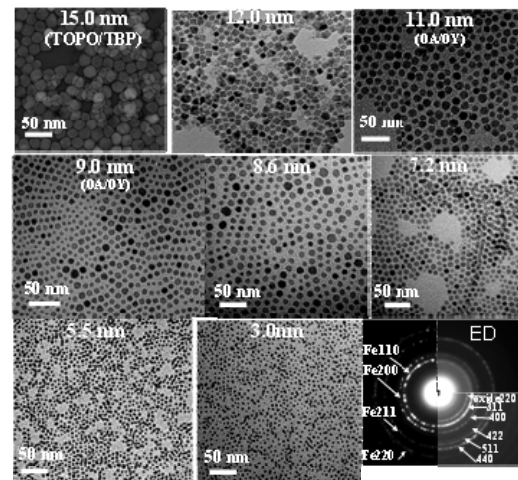


図1 還元法で合成した Fe スピナノクラスターの TEM 像と電子線回折像。

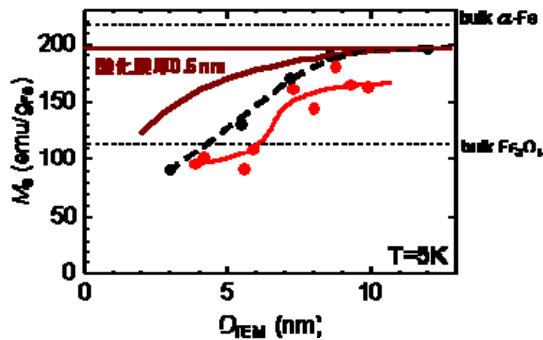


図 2 還元法（黒色）および熱分解法（赤色）で合成した Fe ナノ粒子の飽和磁化の粒径依存性。

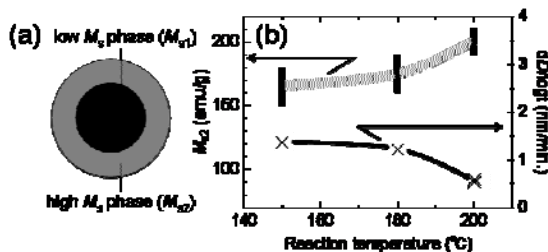


図 3 (a) 熱分解過程で合成した Fe ナノ粒子のモデル図. (b) シェル層の飽和磁化および粒子成長速度の反応温度依存性。

子の析出および粒子生成までの反応が非常に速く、均一粒径のスピナノクラスターが形成されることが知られている。この結果は、還元法と熱分解法のそれぞれの合成法において、核生成過程と粒子成長過程の反応ダイナミクスの時間スケールが大きく異なることを意味している。

以上の合成で得られた Fe スピナノクラスターについて、材料固有の磁気物性値である飽和磁化に着目して飽和磁化の粒径依存性を示すと図 2 のようになる。熱分解法で合成した Fe スピナノクラスターでは、粒径を 3.5nm~11.3nm 程度まで制御可能なものの、飽和磁化は粒径 9nm において 160emu/g 程度とバルク値 (220emu/g) に比べても 30%程度小さく、粒径の低減に伴い 100emu/g 程度まで減少する。Fe 前駆体の分解過程や合成中における粒径の経時変化の詳細な検討から、熱分解法では、反応時間 1 分において 3nm~5nm 程度の初期粒子が生成し、その後、初期粒子表面に Fe 原子が析出する粒子成長過程を示すことが分かった。飽和磁化の結果と併せると、Fe スピナノクラスターの生成過程では、粒径の小さい領域では飽和磁化の小さい相が形成し、その後、飽和磁化の大きい相 (bcc 相) が生成する可能性を示唆している (図 3 参照)。よって、粒径低減に伴う飽和磁化の低減は、低飽和磁化コア/高飽

和磁化シェル型粒子の形成によって説明が可能となる。このとき、シェル層の飽和磁化は、160emu/g~200emu/g 程度とバルク値程度となることが分かった。

以上の検討から、熱分解法における粒径低減に伴う飽和磁化の低減は、初期核の飽和磁化が非常に小さいことに由来し、今後、原材料の最適化などにより初期核径の低減を図ることで改善できる可能性が考えられる。

(2) 2次元超常磁性スピナノクラスターの原理実証

h.c.p.-Co-Ir 不規則合金スピナノクラスターは、ガラス基板上に Ta(5nm) / Pt(6nm) / Ru(50nm) / $\text{Co}_{83}\text{Ir}_{17}\text{-SiO}_2$ (10nm) / C のグラニューラ薄膜を成膜することにより得た。高配向 $\text{Co}_{83}\text{Ir}_{17}$ 多結晶及びエピタキシャル薄膜の結果から、c 軸方向に沿った一軸結晶磁気異方性定数および c 面内方向に沿った面内結晶磁気異方性は、それぞれ、 $K_u = -6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 、 $K_v = 1 \times 10^2 \text{ erg/cm}^3$ となり、c 面内に磁化が向いており、面内の印加磁界に対し軟磁氣的振る舞いをすることが期待される。また、飽和磁化は $M_s = 1000 \text{ emu/cm}^3$ となることが分かっており、従来のフェロックスプレーナ材料の飽和磁化より大きく、超常磁性状態における高透磁率化が期待される。

図 4 に、c 軸方向と c 面内方向に外部磁場を印加した場合の 300 K における磁気ヒステリシス曲線を示す。ここで、c 軸方向のヒステリシス曲線は反磁界補正を行っている。これより、c 軸方向と c 面内方向ではヒステリシス曲線に差が観測され、c 軸方向ではハード磁性の振る舞いを示し c 面内方向ではソフト磁性の振る舞いを示している。c 面内方向のヒステリシス曲線はランジュバン関数で説明可能であり、c 面内方向で hcp 相 Co-Ir 不規則合金スピナノクラスターは超常磁性の振る舞いを示していることが明らかとなった。c 軸方向と c 面内方向の磁化率の温度依存性を図 5 に示す。ここで、ZFC はゼロ磁場冷却後、FC は磁場中冷却後を示す。これより、c 軸方向では ZFC と FC で磁化率に差が観測されなかった。一方、c 面内方向では、ZFC は 200 K 近傍で極大を示した。これはブロッキング温度を示しており、ブロッキング温度を境界として、低温側で強磁性的振る舞いを示し、高温側で超常磁性的振る舞いを示すことを意味する。以上の結果から、負の結晶磁気異方性を有する h.c.p. CoIr の c 面配向グラニューラ構造において c 面内 2次元超常磁性を確認できた。

以上の実験結果ならびに成果本文第 1 節の二次元超常磁性に関する計算結果を踏まえると、hcp 相 Co-Ir 合金スピナノクラスターの配向配列集合体を形成することが可能

となれば、二次元等方性を維持しつつ、c 軸

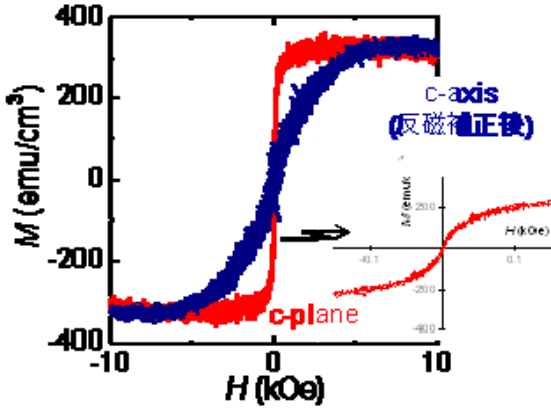


図 4 hcp-CoIr グラニューラー薄膜の 300K における磁気ヒステリシス曲線. 赤色は c 面内方向、青色は c 軸方向の外部磁場.

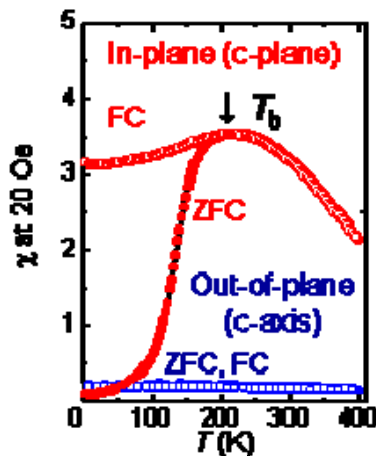


図 5 hcp-CoIr グラニューラー薄膜の磁化率の温度依存性. 測定磁場は 20 Oe. 赤色は c 面内方向、青色は c 軸方向の外部磁場.

方向の磁気異方性が付与されたことで高周波帯域で高透磁率化が期待できる新たな高周波材料となり得るものと考えられる。

(3) 超常磁性スピナノクラスターの動的磁気特性

超常磁性スピナノクラスターの磁化率の周波数特性は磁化の緩和時間（緩和周波数）と測定時間（測定周波数）との関係で決まり、Néel の熱緩和の現象論に基づくと、複素交流磁化率 $\chi_{AC}^{particle}$ の周波数依存性は、以下の次式で与えられる。

$$\chi_{AC}^{particle} = \frac{\chi_{DC}^{particle}}{1+(f/f_b)^2} - j \frac{\chi_{DC}^{particle}(f/f_b)}{1+(f/f_b)^2},$$

$$\chi_{DC}^{particle} = M_s^2 V / 3k_B T,$$

$$f_b = f_0 \exp(-K_u V / k_B T)$$

ここで、 $\chi_{DC}^{particle}$ は直流磁化率、 M_s は飽和磁化、 V はスピナノクラスター体積、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 f_b はブロッキング共鳴周波数、 f_0 は特性緩和周波数、 K_u は粒子の持つ磁気異方性である。上式を用いての計算

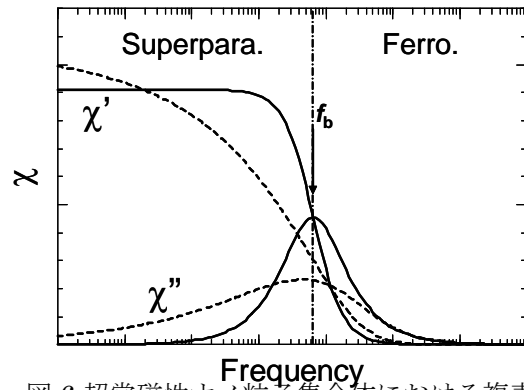


図 6 超常磁性ナノ粒子集合体における複素磁化率スペクトルの模式図.

結果を模式図で示すと図 6 の実線のようになる。磁化率 χ の実数部 (χ') は低周波帯域で一定値を示し、ある周波数以上で急激に減少する。一方、磁化率 χ の虚数部 (χ'') は f_b で極大を示し、共鳴状態となる。この図から分かるように、超常磁性スピナノクラスター集合体では直流磁化率の値を f_b まで維持することが可能となる。また、上式から、磁化率を大きくするためには高飽和磁化材料を用いることが必須であり、 f_b をさらに高周波化するためには粒径を小さくすることが不可欠となる。さらに、図 6 中の点線で示すように、スピナノクラスターの粒径分散が大きい場合には f_b の分散が大きくなるため、高周波帯域まで高透磁率化が望めなくなる。これが、超常磁性スピナノクラスターの均一粒径化が必須となる所以である。実際の強磁性体では強磁性共鳴が存在し、また、上式中の f_0 の値は超常磁性スピナノクラスターの高周波応答限界を示すものであり、従来 $10^9 \sim 10^{12}$ 1/sec とされているもののはっきりした値が十分に得られていない。では、上記のような超常磁性スピナノクラスター集合体の磁化率の周波数依存性の描像はどこまで正しいのか。

ここでは、熱擾乱の影響をランダムな熱磁界として取り込んだ Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式を用い、磁化の運動論として一軸異方性を有する超常磁性スピナノクラスター集合体における磁化過程の周波数依存性の振る舞いを詳細に調べた。特徴として、運動論に基づくため、物理的に不明瞭な値である f_0 を考慮する必要はなくなることが挙げられる。図 7 (a) には、一例として、ある特定の物性値を示す物質の場合について粒径を様々に変化させたときの複素磁化率の周波数依存性を示す。磁化率の値は Langevin 関数から得られる値（前記式中の $\chi_{DC}^{particle}$ に相当）で規格化してある。粒径が比較的大きい 40 nm の場合、 χ'' に二つの極大が見られ、 χ' が 1 より減少し始める周波数ではブロッキング共鳴、 χ' が正から負へ変化する周波数 (f_i) では強磁性共鳴が起こっているものと考えられる。粒径が小さくなると、 f_i

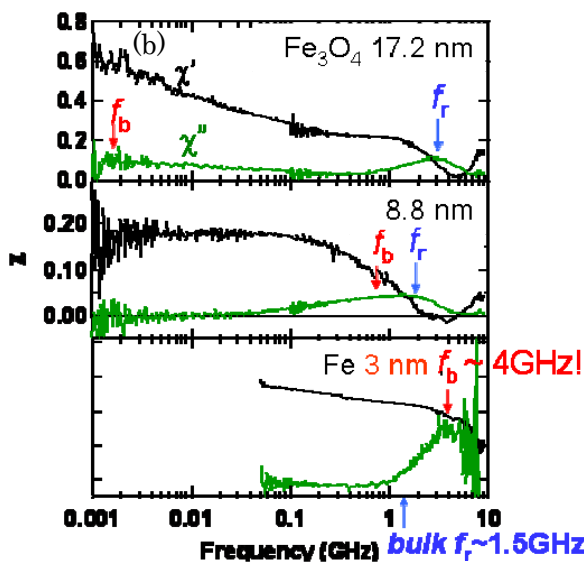
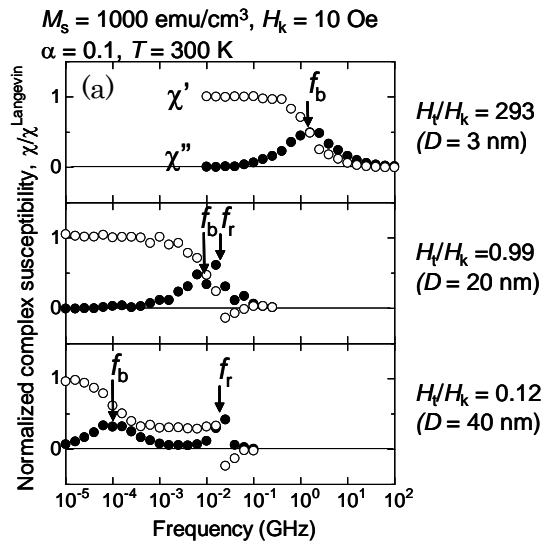


図 7 (a) 様々な粒径を有する超常磁性ナノ粒子集合体における複素磁化率スペクトルの計算結果. (b) 粒径が異なるスピナノクラスター集合体の複素透磁率の周波数依存性.

はほとんど変化しないものの、 f_b は高周波側にシフトし、20 nm で f_b と f_r はほぼ重なり、さらに粒径が小さくなると(3 nm)、興味深いことに f_r は現れず、 f_b 以上で f_b のみが現れることとなる。このような状況では、磁気異方性磁界 H_k に比べ熱磁界 H_i が非常に大きいため ($H_i \gg H_k$)、磁化の運動を決める有効磁界 H_{eff} の中では熱磁界が物質の磁気異方性による場よりも、より支配的となっている。このため、 H_k で決まる f_r よりも高周波側に f_b が現れることは理解できる。このように、超常磁性現象が維持される限界周波数はブロッキング周波数 f_b で一義的に決まることが理解される。このことは、粒径微細化による超常磁性現象を適用することにより χ を f_r を越した高い周波数まで維持できることを示唆している。図 7(b) に、粒径が異なる Fe_3O_4 スピ

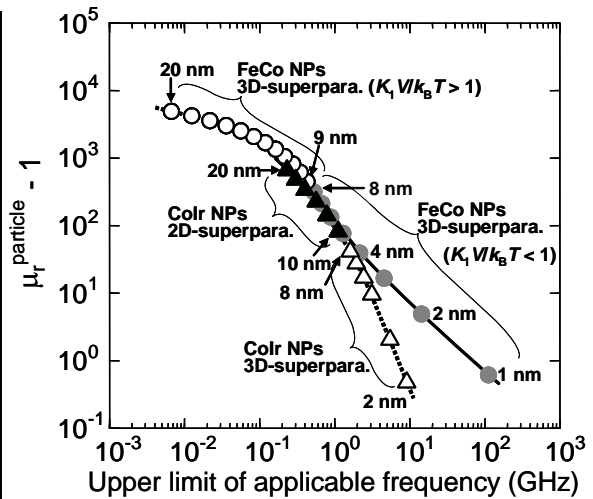


図 8 超常磁性ナノ粒子の透磁率と適用限界周波数との関係.

ナノクラスター集合体および Fe スピナノクラスター集合体の複素透磁率の周波数依存性を示す。粒径が 17.2 nm から 3 nm まで減少すると、超常磁性-強磁性転移を示すブロッキング共鳴周波数 f_b (図中矢印) は $\sim 1\text{MHz}$ から $\sim 4\text{GHz}$ まで高周波化する傾向を示している。特に興味深いのは、粒径 3 nm の Fe スピナノクラスターにおける $\sim 4\text{GHz}$ のブロッキング共鳴は、バルク Fe の結晶磁気異方性磁界 (H_k^{int}) から見積もられる強磁性共鳴周波数 ($\sim 1.5\text{GHz}$) より高周波化している点にある。このような超常磁性スピナノクラスターにおける GHz 帯高周波駆動は、2kOe にも達する熱磁界 (H) による実効的な磁気異方性の増大によるものと考えられる。図 7(b) に示す Fe_3O_4 および Fe スピナノクラスターのブロッキング共鳴周波数は、 $\alpha = 0.22$ を仮定すると数値計算結果と良い一致を示すことが分かる。以上の検討結果より、超常磁性スピナノクラスター集合体は GHz 帯域までの高周波駆動が可能であることを実証しており、新たな高周波デバイス用材料となる可能性を秘めていることを示唆するものである。

上記で述べたような磁化の運動論を用いて超常磁性スピナノクラスター集合体の磁化過程の周波数依存性を記述できるとき、具体的にどの程度の透磁率がどの程度の周波数帯域まで期待できるのか。種々の材料において、バルクや薄膜の飽和磁化および磁気異方性定数を用いて予測される超常磁性金属スピナノクラスター集合体の透磁率 (μ_r^{particle}) と適用限界周波数の計算結果の一例を図 8 に示す。Fe₇₀Co₃₀ スピナノクラスター集合体では、3 ~ 4 nm の粒径で適用限界周波数を 2.2 ~ 4.6 GHz で維持しつつ $\mu_r^{\text{particle}} = 17 \sim 40$ 程度の透磁率を示す。さらに、1 nm まで粒径を小さくすると、透磁率は $\mu_r^{\text{particle}} =$

1.6 と小さいもののその適用限界周波数は 114 GHz まで高めることが可能となる。また、 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ スピナノクラスター集合体のような 3 次元等方性を有する材料に加え、本研究では hcp-CoIr グラニューラー薄膜において、c 面内の小さい磁気異方性エネルギー ($K_1V \sim 10^2 \text{ erg/cm}^3$) を利用して 2 次元超常磁性を示すことを実験的に実証しており、2 次元等方性を有する新たな高周波金属磁性材料として提案している。このような CoIr 合金スピナノクラスター集合体では、10 nm の粒径で適用限界周波数を 1.1 GHz で維持しつつ $\mu_r^{\text{particle}} = 83$ の透磁率を示すことが分かる。これらの計算結果はスピナノクラスターが持つ透磁率であるが、実際の超常磁性スピナノクラスター集合体はスピナノクラスターが誘電体中に分散した状態であり、複合材料としての透磁率 μ_r^{net} は上記の透磁率に対しスピナノクラスター充填率を乗じた値となるため、スピナノクラスターの高充填化が必要となる。一方で、スピナノクラスター充填率が大きくなるとスピナノクラスター間で働く静磁氣的相互作用を無視できなくなる。このような粒子間相互作用は、複数粒子で構成される磁気クラスターの形成を引き起こし、そのため有効体積の増加やクラスターサイズのばらつきが生じ、 f_b の低減や損失の増大を招くため、極力小さいことが望ましい。今後、超常磁性スピナノクラスター間の磁氣的相互作用を含めて μ_r^{net} の検討を行い、最適なスピナノクラスター充填率を見出す必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 23 件)

1. “Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic polymer - Application of Superparamagnetism -” (invited), D. Hasegawa, H. Yang, M. Takahashi and T. Ogawa, *J. Magn. Mater.*, 査読有, **321**, 746-749 (2009).
2. 招待論文 Current perspective “Tailor-made nano structured materials for perpendicular recording media and head.”, M. Takahashi, M. Tsunoda, and S. Saito, *J. Magn. Mater.*, 査読有, **321**, 539-544 (2009).
3. “Pseudo-hcp nonmagnetic intermediate layer for granular media with high perpendicular magnetic anisotropy”, A. Hashimoto, S. Saito, N. Itagaki, and M. Takahashi, *J. Phys. D: Appl. Phys. as a fast track communication*, **41**, 012002 -1, 012002 -4 (2008).
4. “Gram-scale synthesis of monodisperse Fe nanoparticles in one pot”, H. Yang, D. Hasegawa, S. Ozaki, T. Sato, M. Takahashi and T. Ogawa, *Scripta Materialia*, **58**, 822-825

(2008).

〔学会発表〕 (計 71 件)

1. “Fast magnetization dynamics for interacted nanoparticle assembly” (invited), D. Hasegawa, T. Ogawa and M. Takahashi, *International Conference on Microwave Magnetics (ICMM 2008)*, Fort Collins, USA, 13 Sept. 2008
2. “Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic polymer” ~ Application of Superparamagnetism ~ (invited), M. Takahashi, D. Hasegawa, and T. Ogawa, *Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2008)*, Moscow, Russia, June 23 2008
3. “Tailor-Made Nano Structured Materials for Highly Qualified Spin Related Devices” - Exchange Coupling and Spin Dynamics - (invited), M. Takahashi, M. Tsunoda, S. Saito, and T. Ogawa, *The 7th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2007)*, Hong Kong, China, 3 August 2007
- 4 「磁性材料の現状と将来像」、高橋研、第 31 回日本応用磁気学会学術講演会 特別シンポジウム - 磁気の現状と将来展望 -、2007 年 9 月 12 日 (東京)

〔図書〕 (計 1 件)

1. 高橋研、朝倉書店、「電子材料ハンドブック 5.4 磁気記録材料」、2006 年 p366-376

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称：磁性ナノ粒子の飽和磁化向上、発明者：高橋研、他 3 名、権利者：東北大学、太陽誘電㈱、種類：特許、番号：特願 2007-233739、出願年月日：2007 年 9 月 10 日、国内外の別：国内
2. 名称：磁性体アンテナ、発明者：高橋研、他 3 名、権利者：東北大学、太陽誘電㈱、種類：特許、番号：特願 2007-67561、出願年月日：2007 年 3 月 15 日、国内外の別：国内

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.takahashi.ecei.tohoku.ac.jp/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 研 (TAKAHASHI MIGAKU)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授

研究者番号：70108471

(2) 研究分担者

小川 智之 (OGAWA TOMOYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50372305

(3) 連携研究者