金属/誘電体ナノコン (第2報)

—ナノコン磁性材料への添加物効果—

菅谷康博・井上 修・廣田 健・釘宮公一

松下電器産業(株)中央研究所, 570大阪府守口市八雲中町3-15

Metal/Dielectric NANOCON Materials (Part 2)

—Effects of Additives on Nano-Structure

Controlled Magnetic Materials—

Yasuhiro SUGAYA, Osamu INOUE, Ken HIROTA and Koichi KUGIMIYA

Central Research Laboratory, Matsushita Electric Ind. Co., Ltd., 3-15, Yagumo Nakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570

[Received July 26, 1990; Accepted September 26, 1990]

The effect of additives on Nano-structure Controlled materials has been studied. This material consists of Fe-based (Fe-Si-Al) soft magnetic metal grains completely separated from each other by insulating thin films. The synthesis process is as follows: first, a metal powder was heated to form thin uniform Al-O-N film (~ 10 nm). Then the coated powder was compacted and hot-press sintered with additives at a high pressure. The sintered materials had electric resistivities (10^6 – $10^8 \Omega \cdot m$) containing B_2O_3 (+5 nm–+20 nm) higher than that of sintered one without additives.

Key-words : Composite materials, Hot-press sintering, Magnetic materials, Insulating film, Additives

1. 緒 言

電磁気特性, 機械特性, 熱的特性などの単一物性値を極限まで向上させて使用する単一機能材料から, 同時に複数の物性値を向上させ, 従来の単一機能材料では実現が困難であった機能を保持させた材料, 例えば, 傾斜機能材料, ナノコンポジット材料などが研究開発され, 従来材では適用困難であった領域で実用化されつつある。

著者らがここで言うナノコン材料とは, ナノメートル領域の微小領域を人工的に制御した材料 (Nano-structure Controlled Material) の略称である。ナノメートル (nm) スケールでの原子配列, 組成, 結晶構造, 結合方式等を任意に制御し, 新規な物性, 特性の発現を目的としている。

著者らは, 既に金属磁性体粒子の表面を 10 nm オーダーの無機質セラミックス系の絶縁層で覆い, この粉末を相対密度99%以上の高密度に焼結させることにより, 高飽和磁束密度で高電気抵抗のナノコン磁性体を作製し, その電磁気特性について報告を行った^{1)~3)}。ナノコン磁性体は, Mn-Zn フェライト等の酸化物磁性体に比べて約2倍以上の高飽和磁束密度を持ち, 金属磁性体に比べて, はるかに高い (10^6 倍以上) 電気抵抗を持っており, このことにより, Mn-Zn フェライトや金属磁性体等の単一機能材料では達成困難であった高周波領域においても高い透磁率と, 低損失という特長を併せて有している。

更に, バルク材料であることから積層薄膜構造⁴⁾の磁性材料と比較して量産性に優れ, 積層薄膜材料では対処困難な電子部品 (例えばある一定の体積が必要な高周波電源用磁心材) 等への応用などにおいて, 優位性を発揮すると期待されている。

本ナノコン磁性材料では, 金属磁性粒子相互間を非磁性の絶縁層で隔離しているため, 磁気回路的に考えると, その絶縁層の膜厚が, 金属粒子の形状 (反磁界係数を決定する), 粒子径 (表皮効果厚さに関係), 焼結密度などとともに焼結体の透磁率に影響を及ぼす。特に, 非磁性層の厚さは, 透磁率の絶対値を左右する。

ここで, 非磁性層の厚みとナノコン磁性体の直流透磁率との関係を Ollendorf の関係式⁵⁾を用いて計算した結果を図1に示す。ここでは金属粒子は直径 $20 \mu m$ の球状粉 (反磁界係数 $N=1/3$) とし, その金属粉体自身の直流の比透磁率を10000, 絶縁層のそれを1とし, 相対密度100% (気

Fig. 1. The relationship between a permeability at dc of Nano-Structure Controlled Magnetic Materials and their thickness of insulating film, calculated from equation of Ollendorf.¹⁾

孔率0%)という仮定での計算値である。

この図より比透磁率 $\mu=500$ 以上の試料を得るためには絶縁膜厚は20 nm以下とする必要があることが推定される。従来の研究結果でも、約30 nmの絶縁膜厚で、高電気抵抗の焼結体を得ており、比透磁率としては300~400程度が確認されている。更に、高透磁率を得るには、10 nm以下の絶縁膜厚が必要なが既に示されている³⁾。

既に報告したように磁性合金粉体表面に形成される絶縁膜の組成は、AESによる深さ方向の元素分析結果で示す

Fig. 2. The Auger depth profile of the Fe-Si-Al particle after forming an insulating film.

Fig. 3. The photographs of scanning electron microscope (SEM) of (a) particle-boundary fracture surface, and (b) lapped and etched surface of the hot-press sintered body.

と図2のようになる。合金粉体の主成分はFeであるが、その表面近傍からはAl及びOとNが検出され、Alが優先的に粉体表面で窒化及び酸化して、絶縁膜中にはFe、及びSiはほとんど含まれていないことが分かる。また、酸素、窒素が金属内部に拡散していないことから、金属粒子内部の組成はほぼ一定であり、組成に敏感な磁気特性、特に、透磁率が出発原料のそれとほぼ同一の値を絶縁膜形成後も保持していることを意味している。

このような粉体を、ホットプレス焼結させた研磨面、及び破断面は図3に示すように、球状であった粒子が、焼結過程で塑性変形により多面体形状になっており、それらが絶縁層で相互に分離された構造となっていることが分かる。また粒子境界(二粒子間)、粒子の三重点領域などにもほとんど気孔は認められない高密度の焼結体となっている。

比透磁率が高周波領域で約500~1000レベルの高い透磁率を得るには、このように高密度でかつ、より薄い約10 nmの絶縁層で、高電気抵抗のナノコン材料を作製することが重要となる。

本研究は、このような背景に基づいて、より薄い絶縁層の膜特性を精密に制御するため各種の添加物を添加し、高密度に焼結させたナノコン焼結体の微細構造、及びその電磁気特性との関係を調べたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

出発原料として図4に示すFeを主成分とし、AlとSiをわずかに含有する山陽特殊製鋼製の窒素ガス中アトマイズ磁性合金球状粉(250 meshのふるいにより分級した平均粒径20 μmの粉体)を用いた。なお、平均粒径の値はBET法を用いて得られた比表面積の測定値から計算した。この出発原料中の含有酸素量及び含有窒素量は、それぞれ70 ppm及び30 ppmであった。

この出発原料を、種々の酸素分圧の N_2 - O_2 混合ガス中で、773 K~1273 Kの温度で熱処理し、その粉体表面に数nm~数十nmの一様な厚さの絶縁層を形成した。

Fig. 4. The photograph of scanning electron microscope (SEM) of a starting spherical Fe-Si-Al powder.

絶縁膜の組成は、Auger 電子分光法 (AES) による粉体表面からその中心部方向への元素分析によりその組成を推定した。絶縁層の膜厚は、Auger 電子分光法 (AES) による元素分析を行った際の Ar イオンによるスパッタリングレート进行を参考とし、かつ、燃焼赤外吸収法 (酸素 O) 及び、燃焼熱伝導度法 (窒素 N) を用いた酸素、窒素の重量分析値等から、絶縁層を Al_2O_3 及び AlN としてその膜厚を計算して求めた。

次に、融点が後述するホットプレス温度より低温の化合物、試薬特級の B_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 の微量を、各種条件下で絶縁膜を形成した前述の粉体に乾式混合にて加えた (添加量 0.2 vol%~0.8 vol%)。この混合粉末を、高温高压下でホットプレス焼結を行い、相対密度99%以上の高密度焼結体を作製した。

気化及び飛散しやすい B_2O_3 については、焼結体中に残存するホウ素 B を Induced Coupled Plasma (ICP) 法により、定量分析した。

焼結体の微細構造は、その鏡面研磨面、及びそのエッチング面や破断面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。また焼結体から短冊状の試料片を切り出し端面に In-Ga 電極を形成し、二端子法により電気抵抗率を LCR メーター (YHP-4274A) にて測定した。また室温における焼結体の飽和磁束密度 B_s を振動磁力計 (東英工業製 VSM) にて測定した。

更に、添加物の焼成温度における絶縁層に対する濡れ性の評価を、下記に述べる添加物の絶縁膜に対する接触角の比較実験で行った。

出発原料を高密度 (99.8%以上) にホットプレス焼結し、その焼結体の表面を鏡面研磨した後、絶縁膜を 17 nm 形成した。その試料体の表面に前述の添加物の粉末を微量 (数 mg) 乗せ、不活性雰囲気下、ホットプレス焼結温度で、熱処理を行った。試料を冷却後、溶融した添加物の絶縁膜に対する接触角を測定した。

3. 実験結果及び考察

絶縁膜形成時の熱処理条件を変化させることによって、絶縁層の膜厚 δ を 8 nm から 100 nm まで変化させ、これらの粉体をホットプレス焼結させた試料の電気抵抗率の測定結果を図 5 に示す。磁性金属の電気抵抗率が $8 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{m})$ 、絶縁膜の電気抵抗率は、絶縁膜が Al_2O_3 及び AlN とすると $10^{10} (\Omega \cdot \text{m})$ 程度であり、nm オーダーの絶縁層と厚さ 20 μm の金属導体層が交互に直列に連結された複合体をナノコン磁性体のモデルと仮定して計算すると、絶縁層の膜厚 δ と電気抵抗率 ρ の関係は、図 5 に示された直線になる。しかし添加物を加えない焼結体では、 $\delta = 30 \text{ nm}$ 以上の膜厚を持つナノコン磁性体において計算値に近い $10^6 \Omega \cdot \text{m}$ 以上の高い電気抵抗率が得られるが、それ以下の膜厚では、急激に電気抵抗率が低下し、膜厚 δ が 20 nm では $10^0 (\Omega \cdot \text{m})$ 以下となった。

高密度にホットプレス焼結させる場合、図 3 に示すように金属粉体の形状は球状から多面体に塑性変形し、その

Fig. 5. The relationship between electric resistivity ρ and thickness of insulating film δ of Nano-Structure Controlled Magnetic Materials with additives and without additives. The insulating film is composed mainly of Al-O-N compound.

粒子の表面積は増大する。その結果、変形量の大きいところでは、無機質セラミックスからなる絶縁膜はホットプレスの焼成温度では塑性変形が困難であり、脆性破壊すると考えられる。したがって、絶縁層の膜厚が薄いと容易に金属粒子同士が、絶縁膜の破損箇所を通じて相互に接触してしまう。計算上、粒子一つあたりに直径 100 nm のピンホールが存在して母相金属が接触したと仮定すると $10^{-2} (\Omega \cdot \text{m})$ オーダーまで焼結体の電気抵抗が低下し、nm オーダーのピンホールが大きく電気抵抗の低下に影響する。一方、絶縁膜の膜厚が厚いと金属粒子同士の接触を妨げ、高電気抵抗が維持されるものと考えられる。

そこで、焼結時に金属粒子部分の直接接触を防止するような絶縁層として働く添加物を探索するため、最初、膜厚 $\delta = 17 \text{ nm}$ の Al の酸窒化物からなる絶縁膜を形成した粉体に対して各種の酸化物粉末 (0.8 vol%, 膜厚 40 nm 相当) を加えて、焼結体を作製しその電気抵抗率を測定した。その結果を図 5 に併せて示した。この図では、添加量をそのまま膜厚に換算し最初に形成された絶縁膜厚に加算して示した。

添加物を加えない場合の試料 (図 5 中、○印の点) の電気抵抗率は $7 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})$ であるが、それに B_2O_3 を添加して焼結させた場合、 $\rho = 10^7 (\Omega \cdot \text{m})$ 以上の高電気抵抗率の焼結体を得られた。 B_2O_3 以外他の添加物を用いて焼結させた場合では、添加物を加えない場合の試料の電気抵抗率とほとんど変わらないか、もしくは低下した。

そこで、 $\delta = 9 \text{ nm}$ の Al の酸窒化物の絶縁膜を形成した粉体に、 B_2O_3 の添加量を変化させて焼結試料を作製し、その電気抵抗率を測定した結果を、図 6 に示す。比較のため、Al の酸窒化膜のみからなる絶縁膜の膜厚を変化させて作製した焼結体の電気抵抗率も示した。図に示すように、Al の酸窒化膜 (無添加) の焼結体 (○印) に対して B_2O_3

Fig. 6. The relationship between electric resistivity ρ and thickness of insulating film δ of Nano-Structure Controlled Magnetic Materials with B_2O_3 and without additives. The insulating film is composed mainly of Al-O-N compound.

を添加（膜厚+5 nm 相当）すると合計膜厚 $\delta=14$ nm で $10^7 \Omega \cdot m$ の高電気抵抗率の焼結体を得られた。したがって図中に点線で示した Al の酸窒化物のみの膜厚を変化させた焼結体で、高電気抵抗率が得られる絶縁層の膜厚（約 30 nm）よりも、 B_2O_3 を添加して焼結させた試料体の場合は、約 15 nm 薄い膜厚で高電気抵抗率を維持できることが分かる。

B_2O_3 添加によるナノコン磁性体の高電気抵抗化の要因の一つとして、 B_2O_3 が Al の酸窒化物から形成された絶縁層の表面上を更に、薄くほぼ全面を覆う薄膜として存在し、焼結時の金属粒子の大きな塑性変形によって生じた絶縁膜の破損箇所を随時補修して、金属部分同士の直接接触を防止する機構を考えることができる。そのためには、添加物のホットプレス温度における絶縁層（Al-O-N 膜）に対して濡れ性が良いことが必要条件となる。そこで、その焼成温度における添加物の絶縁層に対する接触角の比較を行い、薄膜として存在する事が可能な酸化物を調べた。

表 1 にその結果を示す。いずれも融点の低い酸化物であり、ホットプレス温度では液相として存在するが、その中で B_2O_3 が最小の接触角（ $\sim 5^\circ$ ）を示し、他の添加物に比べ絶縁膜に対する濡れ性が優れていた。他の添加物、例えば、 Sb_2O_3 の溶解した酸化物膜は Al-O-N 膜とほとんど反応せず、酸化物膜は簡単に Al-O-N 膜から分離した。また、 V_2O_5 は、ホットプレス焼成温度での熱処理後も、粉末形状として Al-O-N 膜上に残存し、その接触角も 90° であった。

また、AlN と各種酸化物（ B_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 ）の混合物を種々の酸素分圧下で熱処理し、それぞれの AlN の酸化反応を調べた山口ら⁶⁾の報告によれば、 Bi_2O_3 及び PbO は、AlN の酸化を促進させるのに対し、 B_2O_3 は AlN の酸化を防止する効果があるとしている。その原因として B_2O_3 が

Table 1. The contact angle (wettability) of additives on the insulating Al-O-N surface after heat treatment. Also an electric resistivity of Nano-Structure Controlled Magnetic Materials with each additives.

Additives	m. p.	Contact Angle	ρ ($\Omega \cdot m$) / $\delta=57$ nm
B_2O_3	294 $^\circ$ C	5	2×10^7
V_2O_5	658 $^\circ$ C	90	3×10^{-4}
Sb_2O_3	656 $^\circ$ C	60	8×10^{-5}

液相として AlN 粒子表面を覆い、AlN の酸化反応を抑制するためではないかと述べている。

そこで、添加した B_2O_3 の焼結体における状態を調べるために、焼結体の破断面（粒子境界面で破断）の AES による深さ方向の元素分析を行い、添加した B_2O_3 の状態を調べた。図 7 にその分析結果を示す。Al, O, N で形成された絶縁層より更に表面に添加した B_2O_3 が分布していることが分かった。

なお、絶縁層を形成しない粉末（無処理粉）に対しても B_2O_3 を添加量を変えて添加したところ、膜厚にして 80 nm 相当添加して焼結させても、抵抗率は $10^9 (\Omega \cdot m)$ であり、 B_2O_3 単独では、高電気抵抗を維持できる絶縁層（金属部分同士の接触を防ぐ層）は得られなかった。つまり、Al-O-N からなる絶縁膜を形成してから B_2O_3 を添加すると、ホットプレス焼結時に、Al-O-N 層に対して B_2O_3 は濡れ性が良いことから液相として表面を覆い、破損した絶縁膜の箇所を補修すると考えられる。この場合、補修すべき破損箇所は、nm オーダーのわずかなピンホールである欠陥がそれに対応すると考えられる。

また、 B_2O_3 を添加したナノコン磁性体の飽和磁束密度は、振動磁力計（VSM）により室温で約 1 T (10000G) であることが確認され、金属粒子内部の磁気特性が保存された構造を持つ焼結体であることが確認された。

Fig. 7. The Auger depth profile of the particle-boundary fracture surface of the hot-press sintered body, composed of Fe-Si-Al particles and Al-O-N insulating film with additive of B_2O_3 .

4. 結 論

Fe を主成分とする磁性金属粒子と、その金属粒子表面に形成した高電気抵抗の絶縁膜から構成された高密度ナノコン磁性体に、各種の添加物を添加し、その絶縁膜厚と、焼結体の電気抵抗率を調べた。B₂O₃ を添加することによって、単独の Al-O-N の絶縁膜により構成される焼結体よりも、より薄い膜厚 ($\delta=14$ nm) で高電気抵抗 ($\rho=10^8 \Omega \cdot m$) の焼結体を得られた。

これはホットプレス焼結時の緻密過程において、塑性変形する金属粒子粒界の絶縁膜、Al-O-N、が脆性破壊しても B₂O₃ の添加効果により、その破損個所の修復が行われていることを示している。今後、焼結体の磁気特性、特に透磁率に対する B₂O₃ 添加効果及びそのメカニズムの解明を検討してゆく。

謝 辞 原料を提供して頂いた山陽特殊製鋼(株)の田中義和主席研究員、同、柳谷彰彦研究員、ホットプレス装置の改良に御尽力頂いた(株)神戸製鋼所の佐藤裕之課長、同、上原一浩主査に感謝する。また、各種分析は(株)松下テクノリサーチの協力を頂いた。

文 献

- 1) 釘宮公一, 廣田 健, 里見三男, 平成元年度粉体粉末冶金協会秋期講演予稿集, 135 (1989).
- 2) 釘宮公一, 廣田 健, 里見三男, 井上 修, 粉体及び粉末冶金, 37, 333-36 (1990).
- 3) O. Inoue, Y. Sugaya, K. Hirota and K. Kugimiya, "1990 American Ceramic Society, Talk Summaries, Electronics Division" 107-E-90 (1990).
- 4) 榊間 博, 電子情報通信学会技術研究報告, MR89-22 (1989).
- 5) F. Ollendorf, *Arch. Electrotechn.*, 25, 436 (1931).
- 6) T. Yamaguchi and M. Kageyama, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 12, 402-05 (1989).