研 究

金属／誘電体ナノコン材料

松下電器産業(株) 釘宮 公一, 廣田 健
里見 三男, 井上 修

Koichi Kugimiya, Ken Hirota, Mitsuo Satomi and Osamu Inoue : Metal/dielectrics Nano-structure Controlled Materials.

A new family of materials, nano-structure controlled(NANOCON) metals with very high resistivity of $10^{11}\Omega\text{cm}$, has been developed. Nanocon metals compose with 95-99.5% metals and 0.5-5% dielectrics and have a porosity of less than 1%. Pure metal powders are coated with very thin dielectric films of an order of 10nm. Coated powders are hotpress-sintered to a final density. A newly developed rate controlled sintering technique has resulted in a unique microstructure; dielectrics completely fill out grainboundaries without allowing any direct contacts between metal grains.

(Received December 19,1989)

序論

複合体材料としては多くの物(1)が報告されているが、複数の異なる材料を混ぜた物になっている。材料の微細構造を制御するものは少ない。人工格子や超構造材料のような積層構造(2,3)を持った薄膜材料の研究は多いが薄膜材料に限られている。バルク型では、酸化物が一時かなり広く研究がなされ、世界的に有名なZNR(4)や半導体コンデンサー(5)が粒界の微細制御をうまく利用した例としてよく知られている。しかし、現在ではバルク型についての研究は殆ど為されていない。本研究においては、このようなバルク型の微細構造を制御した新材料の開発を目的としている。特に、近年の磁気メディアの発展に伴って要望の高まっている新磁性材料、高い飽和磁束密度($\sim 10,000\text{G}$)と高周波領域(1MHz以上)において高い透磁率を持つ材料、を実現することのできる新材料磁性金属ナノコン(nano-structure controlled metals)の研究結果を簡単に報告する。

実験方法

磁性金属粉体として、図1に示すようなAlとSiを僅かに含有する窒素アトマイズ粉(平均粒径 $\sim 30\mu\text{m}$)を空气中で熱処理して、粉体の表面全体に一樣な $10\sim 500\text{nm}$ の厚さを有する誘電体膜を先ず形成した。誘電体膜厚は、先ず、膜質、膜組成の解析結果に基づいた膜組成を得たのち、その重量変化から推定した。得られた粉体を成形したのち、高温高圧下でホットプレス技術を用いて焼結を行なった。形成された誘電体膜については、熱分析法(DTA、TGA)やオージェ電子分光法(AES)などのより評価を行い、焼結体については、電気的特性や磁気的特性の他に、走査型電子顕微鏡(SEM)や光学顕微鏡による微細構造の評価や粒界に薄く存在する誘電体膜の構造解析を行なった。

実験結果

先ず、磁性金属粉体の熱処理による誘電体膜の形成結果を示す。図2に示すように、空气中の熱処理により、窒化物が幾分含まれているが、主に酸化アルミからなっており、鉄、Siは殆ど含まれていないことが示されている。酸化条件によっては、酸化膜が幾分赤みを帯びている事が観察されているが、このような場合には酸化鉄が僅か形成されていると推定される。しかし、この様な例は僅かである。鉄、Si、Alの酸素親和力を比べれば酸化アルミが形成されるのは極く当然である。このよ

うなデータを基にして、重量変化を酸化膜厚に換算した結果を図3に示す。熱処理時間が長くなり、また、熱処理温度が高くなる程、誘電体膜厚が厚くなっているのが分かる。放物線則にのっていること、及び、酸化アルミの形成が主であることからアルミニウムの外向拡散が律則過程になっていると考えられる。アルミニウムは容易に窒化されるために空気中の窒素により、酸化と窒化が進んだものと推定され、このために窒素が観測されている。なお、ここでは形成された誘電体膜は、純粋な酸化物と仮定して計算を行なっている。

ホットプレス焼結により得られた金属/誘電体ナノコンの微細構造、研磨面及び破断面を図4に示す。鏡面仕上げの段階で(エッチングなしで)粒界が明白に認められる。SEMによる観察の結果、上記の酸化条件にはほぼ対応する膜厚が観察された。粒界にも殆ど気孔が認められない高密度の焼結体となっていることが明確に示されている。焼結体密度は酸化膜厚に応じて減少しているが、理論密度のほぼ100%になっている。また、同図に示すように破断面は粒界で生じており、ホットプレス焼結時の塑性変形により、元の球形が載頭多面体に変形しているのが示されている。粒界の酸化アルミ膜に非常に小さな気孔らしきものが一部に認められるが、その密度は小さく、以下に示す電気抵抗値からも推定されるように、粒内の金属/金属の直接の接触は小さいと考えられる。

焼結体の電気的特性、磁気的特性の一部を図5及び図6に示す。図5は、酸化アルミの厚さと理論的電気抵抗、飽和磁束密度の計算値を示す。誘電体膜厚50nmを持つ焼結体試料の例では、図に示すような値を示し、計算値によく一致していることが示されている。一方、粒内の磁性金属材料の透磁率を仮定して、焼結体の実効透磁率を理論的に計算した結果を図6に示す。上記の試料で測定した1MHzでの透磁率の値、300~500とよく一致している。

考察

金属粒子とそれを完全に覆い隠し分離する薄い誘電体層よりなる新しい金属/誘電体ナノコンを開発した。このような焼結体の作製においては、ホットプレス焼結過程が重要なプロセスとなっている。本研究の結果、マトリックス金属粒子の塑性変形によって誘起される誘電体膜の脆性破壊や、薄い誘電体膜の焼結に伴う網状や球状への形状変化を制御し、金属粒子同士の焼結を防止して、なおかつ、高密度化する高度な制御のできる焼結過程が開発された。

本焼結方法を応用した今回の検討の結果、設計通りの構造と物性を有した金属/誘電体ナノコン材料が得られることを示した。薄い誘電体膜50nmで金属粒子をほぼ完全に絶縁分離できることを示した。得られた焼結体は高密度であり、金属並の高い飽和磁束密度(~10、000G)とNiZnフェライト以上の高い電気抵抗($10^{11}\Omega\text{cm}$)を同時に持つ特異な特性を示している。なお、これらの実験結果より、さらに薄い誘電体膜(10nm)でも完全な電気絶縁分離のできる見通しが得られた。従って、さらに高周波帯域における透磁率の高い材料を開発できると考えられる。

この新しい焼結法を他の金属に応用することは簡単にでき、例えば、電気絶縁性のアルミを作製することもできる。

現在、本焼結法の詳細を検討しており、特にホットプレス焼結過程における塑性変形、脆性破壊などの基本的な焼結機構について研究を進めている。

- 1) K. T. Faber and A. G. Evans: Acta Metall., 31(1983), 565.
- 2) 坂東尚周: 粉体粉末冶金: 35(1988), 105.
- 3) 榊間博: 電子情報通信学会技術研究報告, MR89-22(1989).
- 4) M. Matsuoka: Jpn. J. Appl. Phys., 10(1971), 736.
- 5) 和久茂他: 通研実用化報告 5(1987), 16.

Fig.1 Shape of nitrogen atomized magnetic metal particles.

Fig.2 Compositional and depth profile analyses of a thermally formed dielectric thin film.

Fig.3 Growth of a dielectric thin film.

Fig.4 Microstructures of a metal/dielectric nanocon. Polished and ruptured surfaces.

Fig.5 Electric resistivity and saturation magnetization of metal/dielectric nanocon.

Fig.6 Magnetic permeability of metal/dielectric nanocon.