非晶質軟磁性材料

藤 森 啓 安*

1. はじめに

非晶質金属の磁気応用についての研究が始ってからすでに約 15 年が経過した。その間、開発研究は比較的順調に進み、現在では軟磁性材料と磁気記録材料の 2 つが開発され実用に供されている。前者は液体急冷法で作られる (Fe, Co, Ni)-(Si, B) 系の薄膜材料およびスパッタ法の Co-(Zr, Nb, Ti, Ta) 系の薄膜材料で、磁気ヘッド、高周波トランス、磁歪遅延線、磁気分離材などに利用されている。後者はスパッタ法の (Fe, Co)-(Gd, Tb, Dy) 系の薄膜材料で、光熱磁気書き込み等いわゆる光磁気記録媒体に使われている。

これら 2 つの材料の原理には非晶質金属の乱雑原子配列が重要な鍵となっているが、前者は磁氣的等方性を後者は垂直磁気異方性を利用している点で違いがあり、同じ非晶質でありながら原子レベルで微妙な違いのあることは興味深い。また、強磁性とフェリ磁性の違いもある。

このように、非晶質金属の磁気応用の範囲は広いのであるが、本稿では普通非晶質磁性材料といったときに指す軟磁性材料に限定してその現在の動向を解説することにする。光磁気記録材料はそれだけで 1 つの分野を成しているのので、それについては他の適切な解説に譲ることにする⁽²⁶⁾。

さて、非晶質軟磁性材料には大別して、(1) 零磁歪、高透磁率の Co 系液体急冷薄膜、(2) 高磁化、低磁気損失の Fe 系液体急冷薄膜、(3) 高周波高透磁率の Co 系スパッタ薄膜などがある。また、これらの改良型として、細線、粒子、粒子分散複合薄膜、複合多層薄膜などもある。

2. 零磁歪 Co 系液体急冷薄膜

良く知られているように、磁化が 180° 磁壁移動によ

るときは初透磁率 μ 、保持力 H_c は

$$\left. \begin{aligned} \mu &\propto M_s / \sqrt{K} \\ H_c &\propto K / M_s \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

のように広義の磁気異方性 K に強く依存する。ここで M_s は飽和磁化である。 K には結晶磁気異方性、磁界および延圧誘導磁気異方性、磁気弾性歪異方性などを含むが、それらが場所的に不規則に変動しているという物理機構から式 (1) は導かれる。普通材料には結晶粒界、ボイド、微細内部応力などがあるから K の変動を完全に取り去ることは難かしい。そこで式 (1) から分かるように K 自身の小さい物質が軟磁性材料として望ましいことになる。パーマロイやセンダストはその代表例である。一方、完全単結晶のように内部構造の一様性の良いものであれば K が大きくても磁壁移動の妨げにならないので、そのようなものもやはり軟磁性を示すはずである。このときは式 (1) は意味を成さない。この原理に基づいている例は方向性珪素鋼板である。

ところで、非晶質金属は理想的には K も零で、かつ、内部構造の一様性も良いものと考えることができる。原子配列は乱雑なのであるがその乱れが原子のスケールで起っているのので、磁気相互作用の点ではかえって方向性がなく対称性由来する K は零となる。また、乱れた構造はどこまでも連続していて磁壁をピンニングするようなボイド、粒界等がない。この意味で非晶質磁性体は極限的軟磁性と考える。

確かに非晶質磁性体は一般的に磁化されやすい。しかし、組成や熱処理で μ 、 H_c の大きさにはかなりの違いがあり、実際には上の理屈通りには成っていない。それは、現実の非晶質構造には原子的乱雑さの中にも多少の規則性があり、それが逆に磁氣的な異方性と不均一性をもたらすからである。結局、非晶質でも式 (1) が近似的に成り立ち、広義の K を小さくするように合金設計することが軟磁性材料開発の指導原理となる。具体的には、内部応力-磁歪効果と原子の矩範囲規則配列が非晶質における K の原因と考えられ、軟磁性設計には磁歪の小さい組成の探索と構造緩和熱処理の工夫が要点となる。勿論、飽和磁化を大きく結晶化温度を高くするように、合金設計のさいにそのことを考慮に入れるのは当然のことである。

* 東北大学教授；金属材料研究所

Amorphous Soft Magnetic Materials; Hiroyasu Fujimori (Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Sendai)

Keywords: amorphous magnetic materials, soft magnet, melt quenching, sputtering, thin film, multilayered material

1987 年 5 月 8 日受理

表 1 磁歪零高透磁率合金の磁気特性並びに他の物理的性質.

合 金 (原 子 %)	B_s (T)	T_c (K)	T_x (K)	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	熱 処 理	H_c (mA/m)	μ_c (1 kHz)	文 献
Co _{70.3} Fe _{4.7} Si ₁₅ B ₁₀	0.8	710	760	1.34	FC	480	8,500	(1)
Co ₇₂ Fe ₃ P ₁₆ B ₆ Al ₃	0.63	640	750		FC	1040		(2)
Co _{75.3} Fe _{4.7} Si ₄ B ₁₆	1.10		690		FC(R)	1200	20,000	(3)
Co _{65.7} Fe _{4.3} Si ₁₇ B ₁₃	0.53	420	800		WQ	480	55,000	(4)
Co _{61.6} Fe _{4.2} Ni _{4.2} Si ₁₀ B ₂₀	0.54	480	~870		WQ	160	120,000	(5)
Co _{69.6} Fe _{4.6} Mo _{1.8} Si ₈ B ₁₆	0.63	~720	790	1.44	A		~10,000	(6)
Co ₆₆ Fe _{4.5} Ni _{2.3} Nb _{2.3} Si ₁₀ B ₁₅					A		~10,000	(7)
Co _{74.3} Fe _{2.6} Mn _{3.1} Si ₄ B ₁₆	110(emu/g)	920	310		FC(R)		8,000	(8)
Co ₇₀ Mn ₆ B ₂₄	0.95	707	740		WQ	400	26,000	(9)
Co _{81.5} Mo _{9.5} Zr _{9.0}	0.73	770	840	1.25	WQ	240	21,000	(10)

FC: 直流磁界中焼鈍, FC(R): 回転磁界中焼鈍, WQ: キュリー点付近より水焼き入れ, A: キュリー点付近より徐冷.

このようにして得られた磁歪零非晶質合金は良く知られている Co 系合金である. 表 1 にその主なものを示した. さて組成の特徴として, 半金属 Si, B を含み磁性金属として約 75% Co, 数% Fe, Mn を含んでいることに注目してもらいたい. Si と B の組み合わせは非晶質化を容易にすると同時に結晶化温度 T_x を高める効果があるからである⁽¹¹⁾. Co-(Fe, Mn) の組み合わせは磁歪を零にするためである(図 1). 次に熱処理であるが, (1) 飽和磁化 B_s が大きい合金には磁界中冷却(とくに回転磁界中冷却), (2) B_s が小さい合金にはキュリー温度 T_c 直上からの急冷を施してあることが表 1 から分かる. これは, B_s が大のときは $T_x < T_c$, B_s が小のときは $T_c < T_x$ の関係になるので, 熱処理温度を T_c より高くできるか否かという制限からきている. つまり, 液体急冷時に入る構造不均一性を熱処理で緩和させて透磁率の向上を計ろうとするのであるが, 他方, T_c 以下無磁界中(残留磁化状態)で熱処理すると磁区固着が生じ透磁率がかえって低下するという事情から生じていることである. そこで有効な構造緩和のためには, (1) $T_x < T_c$ のときは回転磁界を利用して磁区が固着するのを防せながら熱処理し, (2) $T_c < T_x$ のときは T_c 以上で無磁界中熱処理を行うがそのときでも冷却中に磁区が固着す

るのを防せぐために急冷するようにする. 以上が少々めんどろな熱処理法の理由である. 磁区固着現象については文献(13)を参照されたい.

表 1 に見るように, $B_s = 0.5 \sim 1.1 \text{ T}^\dagger$, $H_c = 160 \sim 1200 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-1}$ ($2 \sim 15 \text{ mOe}$), μ_c (1 kHz における実効透磁率) $= 10^4 \sim 10^5$ の特性が得られパーマロイやセンダストに優るとも劣らぬものである. これは高密度磁気記録媒体の書き込みヘッドに好都合な特性であり, 実際, 非晶質金属の高耐摩性という付加価値も相乗して各種磁気ヘッドに使用されている.

また, これらの Co 系薄帯は 100 kHz に及ぶ高周波領域でも高い透磁率を持つことでも注目される. 通常の厚さ($\sim 30 \mu\text{m}$)よりも薄い $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 薄帯では 200 kHz 近くでも μ_c は 5000 にも達する. しかも B_s が 1 T もあるので, このもののトロイダルコアはフェライトコアを越す優れた高周波インダクターを可能にし各種エレクトロニクス機器に幅広く使用されている⁽¹⁴⁾.

3. Fe 系液体急冷薄帯

Fe 系非晶質合金は非晶質合金の中で B_s が一番大きい. Fe-B-Si 系で 1.7 T が得られる. また, 非晶質特有の性質として H_c が $980 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-1}$ (10 mOe) 以下と小さく, さらに比電気抵抗は $1 \mu\Omega\cdot\text{m}$ 以上もある. そのために, 50 Hz 程度の低周波では交流磁化エネルギー損失(鉄損あるいはコアロスとも呼ぶ)が小さい. そこで Fe 系液体急冷薄帯は電力用トランス磁心材として注目されその開発研究が進んでいる.

その研究の主要な点は, (1) 非晶質化が容易で, しかも出来るだけ B_s 大なる Fe-半金属系組成, (2) 低 H_c , 低鉄損のための熱処理法, (3) 大型トランス対応の幅広長尺薄帯材料の大量生産法を確立することである. また, (4) 熱的経年的安定性と経済性を見通しを立てることである. その研究は前述の Co 系材料の開発研究より遅れてスタートしたが, 現在では 1, 2, 3 については実験室的スケール^{(15)~(17)}から準工業的スケールのテストへ進み

$\dagger 1 \text{ T} = 10 \text{ kG}$.

図 1 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ⁽¹⁾⁽²⁾ と $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ⁽¹²⁾ の常温における飽和磁歪(λ_s)の x 依存性.

ほぼ確立したといつてよい。すなわち、 $B_s \approx 1.7 \text{ T}$ を持つ 81~82 Fe-10~13 B-6~8 Si(原子パーセント)および B と Si の一部の数%を C で置換したもので、100 kg 以上の大容量の液体急冷薄帯材(10~20 cm 幅 $\times$ 30~50 μm 厚)の連続液体急冷および自動巻き取りに成功している。また、連続的な磁界中熱処理と絶縁表面処理も可能となっている。こうして巻き鉄心型トランス用薄帯材が試験生産されている。

図 2 と図 3 に主な磁気的特性を示した。図 2 に見るように鉄損は珪素鋼の現用材より数分の 1 以下となっており、非晶質材の優れていることが良く分かる。ただし、非晶質の $B_s \approx 1.7 \text{ T}$ は珪素鋼の 2.03 T より小さいので、非晶質の鉄損は低い磁束で急上昇してしまう。図 3 は磁化曲線であるが、 B_s の差はこの図でも明らかである。ところで、非晶質の磁化は低磁界側から急上昇しており、磁化曲線の立ち上りの良さが注目される。これは極端に低い H_c に起因している。この磁化曲線の立ち上りの良さはトランスの励起電流は小さくてすむことを意味し、非晶質トランスではいわゆる銅損も小さいことになる。結論として、非晶質トランスは鉄損と銅損の点から省エネルギー型のトランスということが出来る。ただし、 B_s が小さい分だけ同じパワーのトランスでは非晶質磁心の方が珪素鋼磁心より体積が大きくなることは仕方がな

い。また、Fe 系非晶質合金は磁歪が大きい(約 30×10^{-6})ので磁歪による損失や振動ノイズを発生しないようにトランス設計に工夫が必要である。

このような磁気特性の優位性に着目して、現在、電力用の数 10 kVA のトランスが試作され実用化に向けて綿密なテストが行われている。文献(17)に一部の結果が紹介されているので参照していただきたい。

4. Co 系スパッタ薄膜

非晶質軟磁性材料のもう 1 つの種類に Co-金属系スパッタ薄膜がある。これは前節の Co 系液体急冷薄帯よりもさらに高い周波数領域をカバーする高透磁率材料である。

それは Co-(Zr, Hf, Nb, Ta, Ti)系または数%の Fe, Mn, Ni を添加したいわゆる金属-金属系非晶質合金で、前節の金属-半金属系とは非晶質化元素が違うものである。図 4 に 2 元系の場合の B_s の非晶化原子濃度依存性、並びに非晶質化限界濃度を示した。図に見るように、 B_s は非晶質化原子濃度に対して直線的に減少しており、しかも、高濃度領域を除いてどの元素でもほぼ同一直線上に乗っている。ただし、非晶質の限界濃度は元素によって違い、 $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Nb} > \text{Ta} > \text{Ti}$ の順に Co 側に寄っている。その結果、各 2 元系における B_s の最大値は限界濃度が Co 側に寄っているものほど大きくなる。例えば、約 95% Co-5% Zr で最も大きな $B_s \approx 1.5 \text{ T}$ が得られる⁽¹⁹⁾。わずかに 5% の Zr 濃度で(言い換えると 95% の高濃度の Co で)非晶質が得られることは半金属系では有り得なかったことで金属-金属系の大きな特徴である。一方、図 5 に示すように、磁歪 λ_s は Co-Zr, Hf, Ti では正、Co-Nb では負と非晶質化元素によって付号が異なっている。この関係は、正負の組み合わせで λ_s を零にすることができることを意

図 2 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_6$, $\text{Fe}_{78}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$ 非晶質合金と珪素鋼の鉄損特性(文献 17)。

図 3 非晶質合金と珪素鋼板の磁気誘導特性(文献 17)。

図 4 Co-M 系非晶質薄膜(M=Zr, Hf, Nb, Ta, Ti)の飽和磁束密度(B_s)の M 濃度依存性(文献 18)。

図5 Co-M 非晶質薄膜 (M=B, Zr, Hf, Ti, Nb) の常温における飽和磁歪(λ_s)のM濃度依存性(文献18)。

味し、軟磁性設計に好都合なことである。また、負磁歪のCo-NbにFe, Mnを数%添加しても、丁度図1に示したCo-半金属系と同じように、 λ_s を零にすることができる⁽¹⁸⁾。こうして、 λ_s が零で B_s の大きい合金が幾つか作られている。代表的なものに、 $\text{Co}_{95.2}\text{Ta}_{3.6}\text{Zr}_{1.2}$ ($B_s = 1.5 \text{ T}$)⁽²⁰⁾, $\text{Co}_{87}\text{Nb}_5\text{Zr}_8$ ($B_s = 1.4 \text{ T}$)⁽²¹⁾, $\text{Co}_{85}\text{Nb}_{7.5}\text{Ti}_{7.5}$ ($B_s = 1.2 \text{ T}$)⁽¹⁸⁾, $\text{Co}_{84}\text{Fe}_2\text{Nb}_{14}$ ($\sigma_s = 1.1 \times 10^{-2} \text{ Wb/kg}$)⁽¹⁸⁾, $\text{Co}_{83}\text{Mn}_3\text{Nb}_{14}$ ($\sigma_s = 1.1 \times 10^{-2} \text{ Wb/kg}$)⁽¹⁸⁾, $\text{Co}_{89.8}\text{Fe}_{2.2}\text{Nb}_8$ ($B_s = 1.43 \text{ T}$)⁽²²⁾ などが知られている。いずれも、 B_s がCo-半金属系(表1)に比べて非常に大きい。このことは高磁束密度を必要とする高密度磁気記録媒体対応の磁気ヘッド材に適している。しかも、スパッタ法で薄膜状に作ることができるので、狭トラック用薄膜ヘッドに最適である。実際、Co-Nb-Zr系で種々の薄膜ヘッドの開発が行われている。

ところで、透磁率の周波数特性をより高周波側へ伸ばす目的で多層化の方法が研究されている。つまり、超薄非晶質膜を SiO_2 などの中間層を界して電氣的に絶縁して渦電流効果を極力少なくしようという方法である。いま、得ようとする透磁率の大きさを1~10 MHzで 10^4 とすると非晶質金属の電気抵抗 $1 \mu\Omega \cdot \text{m}$ から表皮深さは約 $1 \mu\text{m}$ となるので、薄膜ヘッドの実用的厚さ10~20 μm のためには多層化が必要となる訳である。一方、多層化は渦電流効果を低減するばかりでなく保磁力も下げる働きがあり、その結果として透磁率のレベルが多層化によって一層増加することが分かっている。

数紙の関係で詳細は省略するが、筆者らの $\text{Co}_{88}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{10}/\text{SiO}_2$ 多層膜による研究⁽²³⁾によると、(1)1 μm 厚のCo膜の H_c は同組成のバルク試料の保磁力より100倍程度も大きく $120 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-1}$ (1.5 Oe)に及ぶが、(2)薄い SiO_2 層を界して積層すると H_c は100分の1程度(つまりバルク値)まで減少する(図6)、(3)その結果、透磁率が上昇する、(4)ただし、高周波の透磁率は直角ないし回転磁界中熱処理によってさらに上昇する(図7)ことが明らかになっている。これら4つの特徴は多層膜の保磁力低減効果と渦電流低減効果から説明可能である。

図6 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{10}/\text{SiO}_2$ 多層膜の保磁力のCo-NbTi膜厚依存性(文献23)。

図7 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{10}/\text{SiO}_2$ 多層膜の透磁率の周波数特性に及ぼす磁界中焼鈍効果(文献23)。
 $H_{||}$: 平行焼鈍, $H_{\perp}$: 垂直焼鈍。

このようにして例えば、 $B_s = 1.3 \sim 1.4 \text{ T}$ のCo-Zr-Nb系多層膜で1~100 MHzの高周波領域で $5 \sim 1 \times 10^3$ の高透磁率のものが得られている⁽¹⁹⁾。これはフェライトの特性を越すもので、薄膜ヘッドばかりではなく各種の超高周波磁心としても有望である。

5. おわりに

以上、非晶質軟磁性材料の現在の開発状況を概観した。Co系高周波材料の実用化は順調に進展しているが、Fe系動力トランス材料については未解決問題が残されており、なお一層の基礎研究が必要である。本稿では省略したが、非晶質の安定性、構造緩和にともなう磁性の経年変化は中でも最重要課題である。これについては、最後に上げた文献(24)、(25)などを見ていただきたい。

文 献

- (1) M. Kikuchi, H. Fujimori, Y. Obi and T. Masumoto: Japan. J. Appl. Phys., 14(1975), 1077; H. Fujimori, M. Kikuchi, Y. Obi and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, A-26(1976), 36.
- (2) R.C. Sherwood, E.M. Gyorgy, H.S. Chen, S.D. Ferris, G. Normann and H.J. Leamy: AIP Conf. Proc., 24(1975), 745.

- (3) Y.Makino, K.Aso, S.Uedaira, M.Hayakawa, Y.Ochiai and H.Hotai : J. Appl. Phys., 52(1981), 2477.
- (4) 高橋 徹, 藤森啓安, 増本 健 : 日本金属学会講演概要, (1977・4月), p.214.
- (5) S.Onuma and T.Masumoto : *Rapidly Quenched Metals* Ⅲ, Ed. by B.Cantor, The Metals Society, London, (1978), p.197.
- (6) 船越宣博, 金森照寿, 真鍋豊考 : 電子通信学会講演概要, (1977), 1-221.
- (7) K.Inomata, M.Hasegawa and S.Shimanuki : Japan. J. Appl. Phys., 18(1979), 937.
- (8) H.Sakakima, H.Senno, Y.Yanagiuchi and E.Hirota : J. Appl. Phys., 52(1981), 2480.
- (9) 金平 淳, 大沼繁弘, 白川 究, 井上明久, 増本 健 : 日本金属学会講演概要, (1981・4月), p.162.
- (10) M.Nose, J.Kanehira, S.Onuma, K.Shirakawa and T.Masumoto : J. Appl. Phys., 52(1981), 1191.
- (11) アモルファス金属の基礎 : 増本 健, 鈴木謙爾, 藤森啓安, 橋本功二共著, オーム社, (1982), p.83-96.
- (12) H.R.Hilzinger and W.Kunz : J. Magn. Magn. Mater., 15-18(1980), 1357.
- (13) 文献(11)p.97-145.
- (14) 宮崎 健, 山内清隆, 荒川俊介, 吉沢古仁, 中島 晋 : 日本金属学会会報, 26(1987), 299.
- (15) "Amorphous Metallic Alloys" Ed. F. E. Luborsky, Butterworths, (1983), p.360-379.
- (16) M.Mitera, H.Fujimori and T.Masumoto : *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Eds. T.Masumoto and K.Suzuki, The Japan Institute of Metals, (1981), 1011.
- (17) T.Sato : *Japan Annual Reviews in Electronics, Computers and Telecommunications*, vol 10, Ed. Y.Sakurai, OHM-North-Holland, (1983), p.151-168.
- (18) H. Fujimori, N. S. Kazama, K. Hirose, J. Zhang, H. Morita, I.Sato and H.Sugawara : J. Appl. Phys., 55 (1984), 1769.
- (19) 島田 實 : 応用物理, 5月号(1987), 印刷中.
- (20) M.Naoe, H.Kazama, Y.Hoshi and S.Yamanaka : J. Appl. Phys., 53(1982), 7846.
- (21) Y.Shimada and H.Kojima : J. Appl. Phys., 53(1982), 3156.
- (22) H.Sakakima : IEEE Trans. Magn., MAG-19(1983), 131.
- (23) H.Fujimori, H.Morita, M.Yamamoto and J.Zhang : IEEE Trans. Magn., MAG-22(1986), 1101.
- (24) M.Takahashi, H.Fujimori and T.Miyazaki : 文献(17) p.138-149.
- (25) 藤森啓安 : 固体物理(アグネ), 20(1985), 616.
- (26) Y.Sakurai and K.Onishi : 文献(17)p.169-180,および N. Imamura : 文献(17)p.195-214.