低温焼結 NiCuZn フェライトの微細構造に及ぼす Ag の影響

中野 敦之, 桃井 博, 野村 武史

TDK 鋳基礎材料研究所, 〒286 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2.

Effect of Ag on the Microstructure of the Low Temperature Sintered NiCuZn Ferrites

Atsuyuki Nakano, Hiroshi Momoi and Takeshi Nomura

Materials Research Center, TDK Corporation, 570-2 Aza-Matsugashita Minami-Hatori, Narita 286.

Received April 10, 1992

Effect of Ag on the electromagnetic properties of low temperature sintered NiCuZn ferrite has been studied with special reference to the micro- and nano-structure. It is shown that Ag accelerates the densification of NiCuZn ferrite and promotes the dissociation of Cu from the ferrite, which causes discontinuous grain growth. Silver addition to NiCuZn ferrite brings about not only distortion of lattice near the grain boundaries but also the compression of sintered body.

I 緒 言

電子機器の軽薄短小化の流れの中で、部品実装の高密度化のために表面実装技術が急速に進展しつつある。これに伴い、受動チップ部品の小形化、高性能化のための研究開発が精力的に進められている。受動部品の中でもチップ化が困難であるとされていたインダクタも印刷積層法によりチップ化が実現¹⁾して以来、小形化が急速に加速しつつある。さらに、単なる小形化の限界を打破するために、磁性材料と誘電体材料を一体成形、焼成した複合チップ部品も開発され²⁾、複合化による高密度実装化の流れも加速しつつある。

積層チップインダクタは主としてラジオ周波数帯域で用いられることから、磁性材料としては高周波に適する NiCuZn フェライトが選ばれる³⁾。また、銅損を抑えるた

めに抵抗率の低い Ag 導体が内部に巻き上げられている。すなわち、印刷法によって、フェライトと Ag を交互に積層してグリーンチップを成形した後、空気中で同時焼成して得られる。従って、フェライトと Ag の相互作用に関して十分に理解した上で、これを制御することが高性能化に必要不可欠である。Ag とフェライトの反応に関しては杉本らの先駆的研究^{4,5)}があるものの、インダクタの磁気特性を考慮したものではなく、磁気特性の変化を説明し得る解析が強く求められている。

本研究では、積層チップインダクタ用低温焼結 NiCuZn フェライトの磁気特性に及ぼす内部導体の影響について調べることを目的とした研究⁶⁾の一環として、主として Ag を添加したフェライト焼結体のミクロ構造及びナノ構造の解析を行った。

II 試料及び実験方法

NiCuZnフェライトの組成は初透磁率(μ_i)が比較的大きく、キュリー温度も高いということで、 $\text{Ni}_{0.37}\text{Cu}_{0.23}\text{Zn}_{0.40}\text{Fe}_2\text{O}_4$ とした。市販の工業用原料の Fe_2O_3 、 CuO 、 NiO および ZnO を所定の比に秤量した後、ステンレス製ボールミルを用いて湿式(水)にて24時間混合した。得られた混合物を乾燥後、空气中にて700℃で3時間仮焼した後、ステンレス製ボールミルを用いて湿式(水)にて72時間粉碎し、乾燥した。得られた粉体にAg粉末を所定量混合し、バインダーとしてPVA水溶液を加えた後、十分に混合し造粒した。得られた顆粒を金型を用いて外径13mm、内径6mm、厚さ約2.5mmのトロイダルに成形した後、空气中で850-900℃の所定の温度で焼成を行った。また、積層チップインダクタは以下の方法で得た。仮焼粉碎後のフェライト材料にエチルセルロース3重量部、テルピネオール75重量部を加えた後、鋼鉄製3本ロールにて混練してフェライトペーストを得た。これをいわゆる印刷法で市販のAgペーストと共に印刷して9.5ターンの内部巻線を施した後、切断、乾燥してグリーンチップを得た。得られたグリーンチップを、空气中で400℃にて2時間加熱してバインダーを除去した後、空气中で850-900℃の所定の温度で焼成を行った。得られたチップの端面をサンドブラスターで研磨した後、InGa合金を塗布して端子電極を形成し、磁気特性の測定に供した。トロイダルコアの場合には20ターンの巻線を施した後、1MHz、0.5mAの条件で、チップの場合には1MHz、0.1mAの条件で、YHP製LCRメーター(4275A)を用いてインダクタンス(L)及び品質係数(Q)を測定した。

なお、焼結体の構造解析にはXRD、EPMA、SEM、TEMおよびSIMSを用いた。

III 結果及び考察

一般にフェライトは応力に敏感であり、特に初透磁率の高いMnZnフェライトでは初透磁率が大きく変化することが知られている⁷⁾。NiCuZnフェライトはMnZnフェライトに比して初透磁率が小さいものの、磁気特性は応力により大きく変化することが予想される。また、積層チップインダクタや複合チップの場合には、NiCuZnフェライトがAgあるいは誘電材料と一体成形、同時焼成されることから、様々な残留応力が予想される。そこで、まず応力とNiCuZnフェライトの磁気特性の関係について調べた。

角形トロイダルの各種磁気特性に及ぼす応力の影響をFig.1に示す。初透磁率(μ_i)は約40kg/cm²の圧縮応力で最大となり、それ以上の圧縮または引っ張り応力で単調に減少することが分かる。保磁力(H_c)は μ_i 同様、応力に非常に敏感であり、圧縮、引っ張りを問わず、単調に増大する。残留磁束密度(B_r)は引っ張り応力に対しては単調に減少し、圧縮応力に対しては単調に増大するが、その変化率は μ_i あるいは B_r のそれに比べて非常に小さいことが分かる。ここで μ_i のピークが外部応力=0の点ではなく圧縮応力側にあることの理由としては、この系のフェライトの磁歪定数が負であることにより微小の圧縮で μ_i が増加する、焼成歪の残留の影響等が考えられる。

積層チップインダクタの磁気特性が内部導体の金属の種類によって大きく変化することは既に報告した⁶⁾。こ

Fig.1 Effect of external stress on the magnetic properties of NiCuZn ferrite.

の原因として、内部に巻き線を有する構造であること、および金属のフェライト中への拡散が考えられた。そこで、NiCuZnフェライトに及ぼす内部導体の拡散の影響について調べることを目的として、各種貴金属粉末とフェライトの混合粉を作成した。850-890℃で焼結したトロイダルコアの25℃における μ_i と温度依存性($\Delta\mu_i/\mu_i$)の関係をFig.2に示す。 μ_i が大きいほど $\Delta\mu_i/\mu_i$ (85℃)は大きくなり、 $\Delta\mu_i/\mu_i$ (-25℃)は小さくなる。一般に焼成温度が高くなるほど、結晶粒径が大きくなり、結晶粒間の組成の変動が小さくなることなどにより、 μ_i は大きくなる。これに伴い、 μ_i の温度依存性も大きくなる。ここで、Agを添加した場合のみ μ_i の温度依存性が特に大きいことが分かる。このことから、NiCuZnフェライトとAgとの間になんらかの相互作用が存在することが予想される。

NiCuZnフェライトの焼結挙動に及ぼすAgの影響について調べた。結果をFig.3に示す。Ag添加量の増大に伴って、緻密化の進行する温度が低くなっており、Agが焼結助剤として作用していることが分かる。AuあるいはPtを添加した場合には、このような効果はほとんど認められなかった。 μ_i の焼成温度依存性に及ぼすAg添加の影響をFig.4に示す。微量のAg添加は900℃以下で焼成した時の μ_i を増加させることが分かる。これは、Fig.3の結果と良く一致している。しかしながら、Ag添加量が多い場合あるいは微量であっても焼成温度が高い場合には、 μ_i は低下することが分かる。添加されたAgは磁気回路上のair gapとして作用するために、 μ_i を低下させることが考えられるものの、Fig.4のような劇的な変化を説明することはできないものと思われる。すなわち、Agとフェライトとが反応して化学的に変化していることが予想された。そこで、焼結体の微細構造についてSEM-EDXを用いて調べた。950℃で焼成した時の結果をPhoto.1に示す。Agを添加していない試料では結晶粒径も小さく、フェライトを構成する成分の偏析もほとんど認められない。これに対して、Agを1wt%添加した試料では異常な結晶粒成長が認められ、結晶粒界にAgとCuの偏析も認められる。このことから、Agの存在下でフェライト中からのCuの解離が起こり、高温で液相を形成し、液相焼結により緻密化及び異常粒成長が促進されたものと考えられる。ここにはデータを示さないが、熱分析の結果、約800及び960℃で重量減少及び鋭い吸熱ピークが認められた。このことはフェライトからのCuの解離を裏付けるものであると考えられる。Photo.1においてAgとCuの存在位置が異なるのは、冷却過程で液相が凝固する際に相分離を起こし

Fig.2 Variation of temperature dependence of μ_i ($\Delta\mu_i/\mu_i$) as a function of μ_i .

Fig.3 Effect of Ag on the densification behavior of NiCuZn ferrite.

Fig.4 Variation of μ_i with firing temperature.

Ag 1.0wt% added sample

STD(without Ag) sample

Fired at 950°C for 2hr

Photo.1 Effect of Ag addition on the microstructure of NiCuZn ferrite.

ためであると推察される。以上のように、950°Cという高温ではAgの影響は明確に認められる。しかしながら、通常の焼成温度(860-890°C)ではSEM-EDXによる観察では微細構造に及ぼすAgの影響は認められなかった。既に述べたように、磁気特性上は明瞭な差異が認められることから、焼結体の微細構造に何らかの差異があるものと予想された。そこで、XRD及びTEMによる解析を行った。

890°Cで焼成して得た焼結体についてX線回折を行った結果の代表例をFig.5に示す。NiCuZnフェライトにAgを添加した場合に、焼結体の回折ピークが高角側に明瞭にシフトしており、面間隔が小さくなっていることが分かる。このことは、Agを添加することによって格子中へAgが固溶して格子定数に変化したか、または焼結体に大きな圧縮応力が作用していることを意味している。また、シフト量はAgの添加量によらずほぼ一定である。即ち、フェライトの結晶格子に影響を与えるのに必要なAgは微量で十分であり、過剰のAgは結晶格子には無関係な存在であると見ることが出来る。一方、焼結体を粉碎した後X線回折を行った場合、Ag添加の有無によらず回折ピークはほぼ同一であり、Agを添加していない焼結体のそれと同じ位置にあることが分かる。即ち、回折ピークの

Fig.5 XRD patterns of sintered and comminuted NiCuZn ferrites with Ag addition.

シフトはAgの固溶によるものではなく、圧縮応力に起因するものであると結論できる。また、焼結体で観察されたAgによる圧縮応力は粉碎によって容易に緩和されているものと言える。線膨張率はフェライトよりもAgの方が大きいことから、焼結体においては引っ張り応力が残留することが容易に予想された。しかしながら、XRDの結果では圧縮応力の残留という結果であり、この矛盾の原因については現在のところ不明である。なお、AuあるいはPtを添加した場合には、このようなX線回折ピークの変化は認められなかった。したがって、Ag特有の現象であるものと考えられる。この圧縮応力の原因を明らかにするためにTEMによる観察を行った。

焼結体(890℃で焼成)のTEM像をPhoto.2に示す。Agを添加した試料では結晶粒界に多数の同心円状の干渉縞模様が観察されていることが特徴的である。結晶粒界に異物が析出し、そこを起点として圧縮応力が残留しているかのように見える。Agを添加していない試料では他の視野においてもこのような模様は見られなかった。なお、この干渉縞の中心をEDXで分析することを試みたが、分解能からAgであると特定することはできなかった。そこで、この干渉縞の部分についてTEMで格子像の観察を行った。結果をPhoto.3に示す。干渉縞の部分では小傾角

Photo.2 TEM images of sintered NiCuZn ferrites.

Photo.3 Lattice fringe image of sintered NiCuZn ferrite with Ag addition.

粒界が形成され、さらに面間隔も小さくなっていることから、相当の圧縮応力が残留していることがわかる。光回折像でA,B,C各点のフーリエ像を多重露出した場合、回折点が分離しており、さらに斑点の距離が異なることから格子縞の解析が正しいことが分かる。XRDの結果では、Agを添加した試料では回折ピークがシフトするものの特にブロードニングは認められない。このことと併せて考えると、TEMで干渉縞の認められる圧縮応力の残留する部分はXRDのピークにはほとんど影響を及ぼしていないことが分かる。また、干渉縞の認められない結晶粒の内部にも相当の圧縮応力が残留していることが予想されるが、電子線回折の精度の問題もあり、明かな結論は得られていない。

干渉縞の中心に存在する異物をTEM・EDXで分析することができなかったため、SIMSを用いて粒界破断面について分析を行った。結果をFig.6に示す。Agを添加した場合には、粒界近傍にAgとCaが高濃度で集積していることが分かる。フェライト中の微量不純物であるCaとAgとの間に強い相互作用が存在する可能性がある。図からはCuの分布に違いが認められないものの、NiCuZnフェライト中に微小のCuリッチな析出相が存在するという報告⁸⁾もあることから、干渉縞模様の原因である異物がCuではないと結論するのは危険であると考えられる。SIMSのデータからはAgあるいはCaの析出物が原因である可能性が高いと言える。

Fig.6 SIMS analysis of the fracture surface of NiCuZn ferrites.

IV 結 論

積層チップインダクタ用低温焼結NiCuZnフェライトの磁気特性に及ぼすAgの影響について調べることを目的として、主としてAgを添加したフェライト焼結体のミクロ構造及びナノ構造の解析を行った。その結果、以下の結論を得た。

- (1) NiCuZnフェライトの磁気特性の中でも特に、初透磁率(μ_i)および保磁力(H_c)は応力に敏感である。
 μ_i はわずかな圧縮応力下で最大値を示す。 H_c は応力下で著しく増大する。
- (2) AgはNiCuZnフェライトの緻密化を促進し、低温焼結助剤として作用する。しかしながら、900℃以上の高温ではフェライトからのCuの解離を促進し、フェライト粒子の異常粒成長を促進する。
- (3) AgはNiCuZnフェライトの μ_i の温度依存性を大きくする。また、微量のAg添加により900℃以下で焼成した場合には μ_i が増大するものの、過剰のAg添加あるいは900℃以上での焼成により μ_i は大きく低下する。
- (4) NiCuZnフェライト中のAgは焼結体に圧縮応力を及ぼす原因となる。焼結体を粉砕することにより、この応力は緩和される。
- (5) NiCuZnフェライトにAgを添加した焼結体において、結晶粒界近傍に圧縮応力が残留していることが格子縞の観察により明らかとなった。

文 献

- 1) 高谷稔: 電子技術, 25, 42(1983).
- 2) M.Takaya: Proc. of International Symposium on Microelectronics Japan, 25(1988).
- 3) 野村武史, 高谷稔: HYBRIDS, 3, 15(1987).
- 4) 杉本光男, 平塚信之, 田口仁: 粉体粉末冶金協会昭和56年度春期大会講演概要集, 98(1981).
- 5) 杉本光男, 平塚信之, 高橋順: 粉体粉末冶金協会昭和56年度春期大会講演概要集, 98(1981).
- 6) 中野敦之, 小関健二, 鈴木孝志, 渡辺秀雄, 野村武史: 第10回武井セミナー予稿集, 1(1990).
- 7) J.Smit and H.P.Wijn: "Ferrite", Philips Res. Lab.(1959).
- 8) 藤本正之, 野口昭子: 日本セラミックス協会'90年会講演予稿集, 505(1990).