積層形複合チップ部品における NiCu フェライトと非磁性材料の反応

熊谷 好吉, 鈴木 孝志
斎藤 諭, 野村 武史

TDK (株)基礎材料研究所, 〒286 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2.

The Reaction between NiCu Ferrite and Non-magnetic Material
in Composite Multilayer Chip Components

Kokichi Kumagai, Takashi Suzuki
Satoshi Saito and Takeshi Nomura

Materials Research Center, TDK Corporation, 570-2 Aza-matsugashita Minami-hatori, Narita 286.

Received November 24, 1993

Electromagnetic properties of composite multilayer chip components was studied with special reference to the chemical reaction between magnetic and non-magnetic materials. It has been shown that mutual diffusion between magnetic NiCu ferrite and non-magnetic CuZn ferrite brought about the formation of high μ ; NiCuZn ferrite layer, which caused the deterioration of Q-factor. Non-magnetic material of Ni-Cu-Mg-Si-O system has been newly developed for high performance composite multilayer chip components.

1 緒 言

電気機器のデジタル化や小形化および移動体通信機器の普及に伴い、電子部品の分野では高周波化、複合化が技術動向の一つとなっている。インダクタ関連においては、巻線形Lチップ、積層形Lチップ、さらにはインダクタとコンデンサ数個をワンチップ化したLCフィルタ^{1,2)}、能動素子と受動素子の多数個をワンチップ化した積層形混成集積回路素子(MHCD)³⁾へと複合化が進んでいる。この事は、構造設計技術、厚膜積層技術はもちろんの事、異材質同時焼成技術の進歩による所が大きい。同時焼成が可能である材料(磁性、非磁性、誘電、導電材料等)の条件として、導電材料以外

は絶縁体である事、各材料の焼結挙動、線膨張率が一致している事が挙げられる⁴⁾。又、導電材料には電気伝導度の大きいAgが最適である⁵⁾。その為、他の材料はAgの融点(1233K)以下の温度で焼結可能である事も重要である。

本研究では、磁性材料および非磁性材料の複合化が積層形複合チップ部品の電磁気特性におよぼす影響を明確にする事を目的とした。そして、絶縁性、焼結挙動、線膨張率などの各材料個別の特性の他に、異材質を同時焼成した際に生成される反応層が部品の電磁気特性に非常に大きな影響を及ぼすという事が明らかとなったので報告する。

2 試料および実験方法

2.1 積層形複合チップインダクタの作成

高周波対応低損失低温焼結磁性材料として、 Fe_2O_3 が化学量論組成より不足で、かつ、 PbO 、 CoO 、 MgO を添加した NiCu フェライト⁹⁾ を用いた。又、低温焼結非磁性材料として、室温近傍において常磁性を示す CuZn フェライトを用い、さらに導電材料として Ag を用いた。磁性材料、非磁性材料については、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 CoO 、 PbO 、 MgO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 MnO の原料粉末を、Table 1 に示す所定の組成となるように秤量した。これらをステンレス製ボールミルを用いて16時間湿式混合し、乾燥した後、1073Kで10時間仮焼成した。これら仮焼成粉を、ステンレス製ボールミルを用いて72時間湿式粉碎し、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ の磁性および非磁性材料粉末を得た。得られた材料粉末にエチルセルロース、 α -テルピネオールを加え、三本ロールにて混練し、印刷積層用ペーストを得た。又、導電材料については市販の Ag ペーストを用いた。以上のペーストを印刷積層法により成形し、空気中で1123-1173Kで焼成した。成形体の形状は、外形寸法 $18.0 \times 12.0 \times 1.6\text{mm}$ の直方体形状とした。又、その内部において、磁性材料、非磁性材料、導電材料を複合化する事により、開磁路、1ターンの構造とした。得られた焼結体に Ag 電極を焼付け、積層形複合チップインダクタとした。

2.2 評価

得られたサンプルの L, Q 特性を RF インピーダンスアナライザ (HP 4191A) により評価した。又、構造解析には、走査型電子顕微鏡 (SEM (JEOL JSM-T300))、電子線マイクロアナライザ (EPMA (JEOL JCMS733-CMASQ)) を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 複合化が電磁気特性におよぼす影響

磁性体と非磁性体と導電体を同時焼成して得られた

積層形複合チップインダクタのインダクタ部分、および、それと同一組成、同一形状の磁性体を単独で焼成した後、銅線を巻線して得られた巻線形インダクタの双方の Q を比較した。結果を Fig. 1 に示す。積層形複合チップインダクタの Q は、巻線形インダクタの Q より大きく低下 (複合化による Q 低下) していることが判る。

Q 低下の予想される要因として、磁気損失、誘電損失、導体損失が挙げられる。磁気損失に関しては、応力による物理的因子と、組成による化学的因子の2種類に分類する事ができる。物理的因子については、異材質との接合や異成分の拡散による応力が考えられる。一方、化学的因子については、異材質接合界面に部分的に形成される反応層や、異成分拡散による全体的な組成変化によるものが考えられる。このうち、反応層による磁気損失の解析を行った結果を Fig. 2 に示す。Q が低下した複合チップから非磁性体部分を切削除去した場合、Q は変化しなかった。そして、さらに磁性体-非磁性体界面よりも磁性体側へ切削除去を進めた。この切削厚を Fig. 2 の横軸に表す。切削除去を進める事により、Q が徐々に回復している。このことから、磁性体の非磁性体との接合界面側に Q を低下させる層が形成されている事が推定される。すなわち、反応層に

Fig.1 Variation of Q-factor with frequency.

Table 1 Nominal composition of starting materials (mol%). M.M.: Magnetic material, Zn N.M.: Zn system non-magnetic material, Ni N.M.: Ni system non-magnetic material.

material	Fe_2O_3	NiO	CuO	ZnO	CoO	PbO	MgO	SiO_2	ZrO_2	MnO
M.M.	25-26	18-65	7-13	0	1	1-6	0-0.4	0-0.6	0-40	0
Zn N.M.	47	0	9	42	1	0	0	0	0	1
Ni N.M.	0	54	25	0	0	1.5	7	8	5	0

よる応力の存在, および反応層が高損失な組成である事が推定される。SEMによる構造解析の結果をPhoto.1に示す。磁性体に関しては, 非磁性体との接合界面側で粒成長の促進が観察される。一方, 非磁性体に関しては, 磁性体との接合界面側で粒成長の抑制が観察される。次にEPMAによる解析の結果をFig.3に示す。磁性体と非磁性体の接合界面付近において, 磁性体から非磁性体へNiが, 又, 非磁性体から磁性体へZnがそれぞれ相互拡散している事が判る。又, このZnの拡散距離約400 μm は, Fig.2での「Qを低下させる反応層」の厚さとほぼ一致するものである。そこで, おおよその反応層の組成になるような材料を作製して, Qを評価した。すなわち, 磁性体のZnO置換および非磁性体のNiO置換がQにおよぼす影響を調査した。結果をFig.4に示す。「M」, 「N」はそれぞれ元の磁性材料および非磁性材料を表す。「M+ZnO」は, 上記磁性材料に含まれるNiO 59mol%のうち, 30mol%をZnOに置換した材料を表す。「N+NiO」は, 上記非磁性材料に含まれるZnO 42mol%のうち, 5mol%をNiOに置換した材料を表す。磁性体のZnO置換および非磁性体のNiO置換の双方において, Qが低下する事が判る。すなわち磁性体 (NiCuフェライト) と非磁性体 (CuZnフェライト) の複合化においてその反応層に高透磁率で高周波での損失の大きい^{7,9)}層 (NiCuZnフェライト) が形成され, Qが低下したものと推定される。

以上の結果から, 磁性体と非磁性体の複合化により形成される反応層が, 積層形複合チップ部品の電磁気特性に非常に大きな影響をおよぼすという事が判った。すなわち, 積層形複合チップ部品において, 磁性材料, 非磁性材料等の個別の特性の他に, 同時焼成の際に生成される反応層の特性も非常に重要であると言える。高絶縁性で, 各材料と一致した焼結挙動および線膨張率を有し, さらに電磁気特性を低下させる事のない反応層を生成するような非磁性材料の組成を探索する事が重要である。NiCuフェライトとの複合化用非磁性材料としては, Znを含まない材料が適していると言える。

3.2 複合化用非磁性材料に要求される特性

NiCuフェライトにおける適応周波数および線膨張率の組成依存性をFig.5に示す。Qは, 積層形複合チップインダクタの非磁性材料部分に, 所定の組成を用いた時の周波数特性の最大値を表す。適当な組成を選択する事により100-400MHzで任意の周波数に対応が可能である。ところが, 組成により線膨張率が変化する。よって複合化用非磁性材料の線膨張率も $12-16(\times 10^{-6}/\text{K})$

Fig.2 Effect of the reacted layer on Q-factor. (Fired at 1193K. Measured at 220MHz.)

で制御可能な事が必要条件である。図において Fe_2O_3 を含まないNiO-CuOの二元系では, 非磁性としてふるまい, 又, 線膨張率も $12-16(\times 10^{-6}/\text{K})$ で制御可能である事が判る。しかしながら, CuOの多い組成では積層形複合チップインダクタのQが低い事が判る。そこでCuOの少ない組成に線膨張率の小さな酸化物を添加する実験を行った。その結果, MgO, SiO_2 添加が有効である事が判った。Ni-Cu-Mg-Si-O系非磁性材料における線膨張率およびQの組成依存性をFig.6に示す。Qは, 積層形複合チップインダクタの非磁性材料部分に, 所定の組成を用いた時の周波数特性の最大値を表す。 $(\text{NiO}):(\text{MgO}+\text{SiO}_2)$ の比により, 線膨張率が $12-16(\times 10^{-6}/\text{K})$ で制御可能であり, かつ, 積層形複合チップインダクタのQも高特性となる事が判る⁹⁾。

最後に非磁性材料としてCuZnフェライトならびにNi-Cu-Mg-Si-O系材料を用いた時の積層形複合チップインダクタのQを比較した結果をFig.7に示す。「C.M.C.I.」は積層形複合チップインダクタを表す。「W.W.I.」は巻線形インダクタを表す。「N.M.」は非磁性材料を表す。磁性材料にはNiCuフェライト系材料を用いた。Znを含まないNi-Cu-Mg-Si-O系非磁性材料使用時には複合化によるQ低下が発生していない。この事は, 前述のQ低下原因の裏付けとなる。又, 磁性材料-非磁性材料間の線膨張率差は, Ni-Cu-Mg-Si-O系非磁性材料使用時は, $0.9(\times 10^{-6}/\text{K})$ であり, CuZnフェライト使用時は, $0.4(\times 10^{-6}/\text{K})$ であった。 $0.9(\times 10^{-6}/\text{K})$ の線膨張率差で複合化によるQ低下が発生しなかった事から考えて, 線膨張率差 $0.4(\times 10^{-6}/\text{K})$ であるCuZnフェライト使用時のQ低下には, 応力はほとんど関係が無かった事が推定される。

Material	The part of magnetic material		The part of non-magnetic material	
Distance ^{*1)}	200	15	55	300
SEM's.
Scale	10 μm		10 μm	

Photo.1 Microstructure of composite multilayer chip inductor (fracture surface, SEM images).

*¹⁾Distance (μm) from the boundary between magnetic material and non-magnetic material.

Fig.3 EPMA line analysis near the boundary between magnetic material and non-magnetic material.

Fig.5 Composition-dependence of coefficient of thermal expansion, suitable frequency and Q-factor in NiCu ferrite.

Fig.4 Effect of NiO and ZnO substitution on Q-factor.

Fig.6 Composition-dependence of coefficient of thermal expansion and Q-factor in Ni-Cu-Mg-Si-O system. (CuO=20, PbO=1.5 (mol%) constant.)

Fig.7 Effect of non-magnetic material on Q-factor of composite multilayer chip inductor.

4 結 論

- (1) NiCuフェライト系磁性材料とCuZnフェライト系非磁性材料の複合化により、インダクタのQは大きく低下する。
- (2) 複合化 (1153K焼成) の際、NiCuフェライトからCuZnフェライトへ Ni^{2+} が、又、CuZnフェライトからNiCuフェライトへ Zn^{2+} が、それぞれ相互拡散す

る。

- (3) NiCuフェライトとCuZnフェライトの複合化において、その反応層に高透磁率で高周波での損失の大きい層 (NiCuZnフェライト) が形成され、Qは低下する。
- (4) NiCuフェライトとの複合化用非磁性材料として、Ni-Cu-Mg-Si-O系材料を開発した。

文 献

- 1) 高谷稔：電子技術，25 (1983) 42.
- 2) 野村武史，高谷稔：HYBRIDS，3 (1987) 15.
- 3) M.Takaya：Prod.of Internal Symposium on Microelectronics Japan，25 (1988).
- 4) 渡辺秀雄，鈴木孝志，野村武史：特願昭62-164961，(1987).
- 5) 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，(1991) 1.
- 6) 熊谷好吉，鈴木孝志，渡辺秀雄：特願平5- 86678，(1993).
- 7) Snoek, J.L. : Nature, 160 (1947).
- 8) Wolman, W. : Z.techn.Phys., 10 (1929).