研 究

低温焼結フェライトの線膨張係数の制御

中野 敦之^{☆1}, 青木 卓也^{☆1}, 木村 修^{☆2}^{☆1}TDK (株)基礎材料研究所, 〒286-8588 成田市南羽鳥松ケ下 570-2.^{☆2}湘南工科大学工学部マテリアル工学科, 〒251-8511 藤沢市辻堂西海岸 1-1-25.

Control of Thermal Expansion Coefficient of Low Temperature Sintering Ferrites

Atsuyuki Nakano^{☆1}, Takuya Aoki^{☆1} and Osamu Kimura^{☆2}^{☆1}Materials Research Center, TDK Corporation, 570-2 Matsugashita Minamihatori, Narita 286-8588.^{☆2}Shonan Institute of Technology, 1-1-25 Nisikaigan Tujido, Fujisawa 251-8511.

Received April 26, 2002

SYNOPSIS

A one-chip type transformer is produced as an MHD (Multilayer-Hybrid-Circuit-Device) using a multilayer technology and it contributes to miniaturize of a DC/DC converter. In order to get high efficiency of this transformer, it is needed to reduce the residual magnetic flux neighborhoods of internal electrode. Therefore, the internal electrode is needed to cover with nonmagnetic oxide completely in MHD. However, the discrepancy of thermal expansion coefficient between these materials produces internal stress which causes a degradation of magnetic properties and internal cracks in the worst case. Many studies were reported about internal stress effect comes from the internal Ag electrode to produce high performance multilayer chip inductor. In this paper, a study about the thermal expansion coefficient of ferrites was performed to reduce the thermal expansion coefficient discrepancy between NiCuZn ferrite and CuZn ferrite. It was found that the thermal expansion coefficient was able to control by ferrite compositions and degree of raw materials mixing. And it was thought that the thermal expansion coefficient was affected by ferrite compositions as well as thermal vibration which was caused from imperfect match at the interface between a spinel structure and a residual unreacted oxide materials in sintered ferrite body.

KEY WORDS

NiCuZn ferrites, thermal expansion coefficient, multilayer ferrite chip components, stress

1 緒 言

近年, 電子回路のデジタル化に伴い電子機器の軽薄化の流れは急速に加速されている。これに伴い, 基盤上の表面実装も更なる高密度化が求められ, 受動部品のコンデンサやインダクタもその高密度実装の要求に応えるため, 表面実装タイプの小型積層型チップ部品に形を変え電子機器に多く用いられている。

積層型チップインダクタは, 形状的なダウンサイジングだけではなく, アレイ化や誘電体との複合化などの流れも急激に加速している。また, Fig.1 に示す積層型混成集積回路素子(MHD: Multilayer-Hybrid-Circuit-Device)はその積層技術を用いてトランスを1チップ化し, その上に機能部品(IC等)を搭載することでDC/DCコンバータの小型化に貢献している。この積層型トランスの効率を向上させるため, この厚膜印刷積層技術を用いて内部導体を3次元的に非磁性材料(Zn フェライ

ト)で覆う構造にすることで, 電極周辺の小さな磁束を抑制し磁性体に大きな磁束を通すことが可能となり飛躍的な効率向上が図られている^{1,2)}。

この場合, 積層型トランス内部では, 磁性材料の低温焼結 NiCuZn フェライトと非磁性材料の低温焼結 CuZn フェライトとの線膨張係数の違いから内部応力が発生し, 磁気特性の劣化や, 最悪の場合, 内部クラックが生じる。内部応力に関しては, これまでも積層型チップインダクタの磁気特性向上を目的にAg内部導体からの応力抑制技術に関して多くの研究が行われてきた³⁻⁵⁾。しかしながら, フェライトの線膨張係数の制御に関しては殆ど知見がなかった。

そこで, 本研究は低温焼結 NiCuZn フェライトと低温焼結 CuZn フェライトの線膨張係数の差を減少させる目的とし, 両材料の線膨張係数制御について検討を行ったのでその結果を報告する。

Fig.1 Structure of Multilayer Hybrid Circuit Device.

Fig.2 Effect of amount of CuO on thermal expansion coefficient of CuZn ferrites.

Fig.3 Effect of amount of Fe₂O₃ on thermal expansion coefficient of CuZn ferrites.

2 試料及び実験方法

NiCuZn フェライトと Zn フェライトは同様な湿式粉末冶金法で調製した。市販の各原料 Fe₂O₃, NiO, CuO, ZnO を所定の比に秤量した後、鋼鉄製ボールミルを用いて 1～16 時間湿式混合し乾燥した。この混合条件は、4 インチミルポットに材料: 300g, 1/2 インチスチールボール: 200g, 1/8 インチスチールボール: 600g, 純水: 600g とした。得られた混合粉は、両フェライトとも 720℃ で 10 時間の仮焼を施した。仮焼粉は比表面積: 8 m²/g になるまで鋼鉄製ボールミルで湿式粉碎し乾燥を行った。これらの調製方法によって両材料も 900℃ 以下でも緻密に焼結出来る低温焼結フェライトになる。用いた組成は、CuZn フェライトの検討では、Fe₂O₃: 46～48 mol%, CuO: 4.5～10.5 mol%, ZnO: 39.5～42.5 mol% とした。NiCuZn フェライトの検討では、Fe₂O₃: 48～49 mol%, NiO: 12～36 mol%, CuO: 8～10 mol%, ZnO: 8～32 mol% とした。

得られた粉体は PVA6% 水溶液 10 wt% を添加し造粒した。その顆粒は線膨張係数測定用に 10×10×40 mm の長方体に成型し、大気中で 890℃ の温度で焼成した。また、磁気特性測定のために T5-トロイダルを成型し、加圧実験用には角型トロイダルを成形し 890℃ の温度で焼成した。線膨張係数測定用試料は、TMA8310 (Rigaku 社) 用いて 50℃ を基準として 100

～850℃ の線膨張係数を測定した。トロイダル試料は LCR メータ (HP4192A) を用いて初透磁率 (μ_i) を測定した。また、原料の混合度は EPMA を用いて解析を行った。

3 結果および考察

3.1 組成の影響

まず、電極周辺に積層される非磁性フェライトの低温焼結 CuZn フェライトの線膨張係数に及ぼす CuO の影響を調べた結果を Fig.2 に示す。Fe₂O₃ 組成を 47 mol% とし、CuO 量を 4.5～13.5 mol% と増加させ、残量を ZnO とすることでフェライトの線膨張係数は増加した。また、CuO: 10.5 mol%, ZnO: 41.5～42.5 mol% の組成において Fe₂O₃ を 47, 47.5, 48 mol% と増加させ、線膨張係数に及ぼす Fe₂O₃ の影響を調べた Fig.3 に示す。Fe₂O₃ を増加させることでフェライトの線膨張係数は増大した。これは、ZnO の線膨張係数に比べ CuO や Fe₂O₃ の線膨張係数が大きいこと CuO や Fe₂O₃ の固溶限を増加させることでフェライトの線膨張係数が増大したと考えられる。尚、この組成検討範囲のフェライトはキュリー温度が -25℃ 以下であるために、電子部品に要求される温度特性範囲 (-25～120℃) では磁気特性を示さず、積層部品用非磁性材料として使用できる。

次に、磁性材料の低温焼結NiCuZnフェライトの組成と線膨張係数の関係を調べた。用いた組成は、 Fe_2O_3 : 48 mol%, NiO : 12~36 mol%, CuO : 8 mol%, ZnO : 8~32 mol%とした。この場合、NiCuZnフェライトの線膨張係数の値をCuZnフェライトの線膨張係数の値に近づけることが目的となる。線膨張係数に及ぼす組成の影響をFig.4に示す。図から分かるようにZnO量を増加させて透磁率が高めたフェライトほど線膨張係数が低下することが分かる。これらの結果から、NiCuZnフェライト組成のZnO量を増加させ、また、CuZnフェライト組成のCuO量及び Fe_2O_3 量を増加させることで両材料の線膨張係数差を小さくさせることが得られた。

3.2 原料混合度の影響

低温焼結フェライトの場合、原料の混合度が磁気特性や焼成時の緻密化に大きく影響する⁵⁾。そこで、原料の混合度が線膨張係数などの物理定数にも影響があるのかを調べ、CuZnフェライトの線膨張係数に及ぼす原料混合時間の影響をFig.5に示す。この検討では、 Fe_2O_3 : 46 mol%, CuO : 10 mol%, ZnO : 44 mol%の組成を用いた。図から分かるように原料混合時間の増加に伴いCuZnフェライトの線膨張係数は増大した。そこ

Fig.4 Effect of composition on thermal expansion coefficient of NiCuZn ferrites.

Fig.5 Effect of mixing time on thermal expansion coefficient of CuZn ferrites.

で、NiCuZnフェライトも同様の実験を行った。用いた組成は Fe_2O_3 : 49 mol%, NiO : 12 mol%, CuO : 10 mol%, ZnO : 29 mol%である。Fig.6にNiCuZnフェライトの線膨張係数に及ぼす原料混合時間の影響を示す。NiCuZnフェライトの線膨張係数は原料混合時間の増加に伴い逆に低下した。この線膨張係数が低下することは、Fig.4に示したようにフェライト中のZnO量が増加した場合の線膨張係数変化と同じ傾向である。しかしながら、この結果はCuZnフェライトの線膨張係数の変化と正反対の挙動を示した。

そこで、各試料について原料の混合度合いを調べるためにEPMAを用いて各原料の分散度を解析した。NiCuZnフェライトのEPMA解析結果をFig.7に示す。それぞれの原料が混合時間の増加に伴い分散されていることが分かる。この結果をグ

Fig.6 Effect of mixing time on thermal expansion coefficient of NiCuZn ferrites.

Fig.7 EPMA images of sintered NiCuZn ferrite.

ラフ化するために、解析面積中の原料偏析をバラツキとして数値化しCuZnフェライトとNiCuZnフェライトの混合時間が及ぼす原料分散度(Coefficient of variation: 標準偏差/平均値)をそれぞれFig.8とFig.9に示した。図から両フェライトの各原料は混合時間に伴いC.V値が低下していることが分かる。また、Fe, Ni, Cu, Znの中、Cuが他に比べC.V値が最も高く分散困難な原料と言える。このCuO原料の混合分散が各フェライトの線膨張係数を左右していると考えられる。

次に線膨張係数だけではなく、原料の混合度が及ぼす磁気特性への影響を調べた。Fig.9の検討に用いた各試料の μ_i を測定した結果をFig.10に示す。原料混合時間の増加、つまり、原料の混合度の向上に伴い μ_i は増大した。 μ_i の高い試料は、EPMA解析の結果からも分かるように原料が均一分散され異相がない均一なフェライトになっている。また、 μ_i が増大したことはNiCuZnフェライトを組成的に考えるとZnO量が増加した場合の μ_i の変化と同じ傾向に見える。

更に、このFig.9に示した各試料について磁歪定数を測定した。その結果をFig.11に示すが、原料混合時間の増加に伴いNiCuZnフェライトの磁歪定数は低下した。NiCuZnフェライトのZnO量が少なくNiO量が多いフェライトは磁歪定数が高く振動子などに応用されているが、この結果も見かけ上ZnO量

が増加したフェライトの磁歪定数の変化に近い結果になった。これらの結果から、フェライトの線膨張係数の変化について下記の様に考察した。Fig.4とFig.6に示す様に、ZnO量を増加させたNiCuZnフェライトは線膨張係数が低下し、また、混合時間が増加に伴い線膨張係数は低下した。NiCuZnフェライトにおいては、X線的にZnO, CuO, NiOの順に固溶していくことが分かっている⁷⁾。Fig.4とFig.6の結果はZnOの固溶量が多く、未反応もしくは過剰のNiOが少ないほど線膨張係数が低下したと考えることができる。更に、その検討では Fe_2O_3 およびCuO量が固定されていることからNiOおよびZnOの固溶状態、特に過剰酸化物相となりやすいNiOの影響が大きいと考えられる。よって、NiCuZnフェライトにおいてCuZnと逆の結果が得られたものと思われる。

また、セラミックスの熱膨張は原子の熱振動により生じ、原子間の結合が強いほど熱膨張は小さく、原子間の結合が弱いほど熱膨張は大きい⁸⁾。原料混合度を低下させた場合、固溶しない酸化物とフェライトスピネル相の複合体と考えられている。スピネル結晶の熱振動に加え、酸化物(スピネル固溶していない原料)とスピネルとの界面の不完全な結合はその熱振動が大きいと予想させる。このことから、NiCuZnフェライト

Fig.8 Effect of mixing time on coefficient of variation of CuZn ferrites.

Fig.10 Effect of mixing time on μ_i of NiCuZn ferrites.

Fig.9 Effect of mixing time on coefficient of variation of NiCuZn ferrites.

Fig.11 Effect of mixing time on magnetostriction of NiCuZn ferrites.

の原料の混合度が低い試料では線膨張係数が増大し、混合度が増加するに伴い線膨張係数が低下したと考えられる。また、CuZnフェライトの原料混合度の増加に伴い線膨張係数が増大した結果は、上記のCuO異相等とスピネルとの界面の不完全な結合の熱振動の影響よりも、Fig.2で示す固溶するCuO量の増加の影響の方が大きいのではと考えられるが、更なる検討が必要である。

4 結 論

低温焼結NiCuZnフェライトと低温焼結CuZnフェライトを同時積層及び同時焼成する積層部品(MHDなど)の高性能化のために、その両フェライトの線膨張係数の差を減少させる目的で線膨張係数制御について検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 非磁性フェライトの低温焼結CuZnフェライトの線膨張係数は、組成的にCuO量、Fe₂O₃量を増加させることで増大した。
- (2) 磁性材料の低温焼結NiCuZnフェライトの組成と線膨張係数の関係は、ZnO量を増加させて透磁率が高めたフェライトほど線膨張係数が低下した。
- (3) フェライトの原料混合時間の増加に伴い低温焼結CuZnフェライトの線膨張係数は増大した。
- (4) フェライトの原料混合時間の増加に伴い低温焼結NiCuZnフェライトの線膨張係数は低下した。この傾向はCuZnフェライトの結果と正反対であった。
- (5) EPMA解析の結果、フェライトの原料中、最もCuOの分散が困難であることが判明した。
- (6) フェライトの線膨張係数は、組成で支配されることに加え、フェライト焼結体中の異相酸化物(スピネル固溶していない原料)とスピネルとの界面の不完全な結合の熱振動の影響を受けていると考えられる。

文 献

- 1) H.Kobuke, A.Nakano, Y.Mochizuki and M.Takaya: "Development of miniaturized DC-DC converter with multilayer ceramic transformer", Proc. of International Symposium on Microelectronics ISHM, (1989)269-274.
- 2) T.Nomura and A.Nakano: "New evolution of ferrite for multilayer chip components", Proceedings of the 6th international conference on ferrites, (1992) 1198-1201.
- 3) 中野敦之, 桃井博, 野村武史: "低温焼結NiCuZnフェライトの微細構造に及ぼすAgの影響", 粉体および粉末冶金, 39(1992)612-617.
- 4) A.Nakano and T.Nomura: "Multilayer Chip Inductors", Ceramic Transactions A. Cer. S., 97(1999)285.
- 5) 中野, 鈴木, 桃井: "低温焼結NiCuZnフェライトの開発と積層型チップフェライトの高特性化に関する研究", 粉体および粉末冶金, 48(2001)131-135.
- 6) A.Nakano and T.Nomura: "The study of low temperature sintering NiCuZn for multilayer ferrite Chips", Proceedings of the 8th international conference on ferrites, (2000)1117-1121A.
- 7) 中野, 鈴木, 神奈川, 渡辺, 野村: "積層型フェライト表面実装素子", 第10回武井セミナー予稿集, (1990)1-8.
- 8) セラミックス工学ハンドブック, P14.