CoO添加フェライト単結晶の磁気特性 Magnetic Characteristics of Mn-Zn Ferrite with CoO Added

柳 邦雄、上條順一、田中満次郎

日本ビクター (株) 電子デバイス事業部, 福島県郡山市石塚1番地 (〒963-8825)

K. Yanagi, J. Kamijou and M. Tanaka

Victor Company of Japan, Ltd., Electronic Devices Division, 1 Ishizuka, Koriyama, Fukushima 963-8825

(1999年10月28日受理, 2000年1月25日採録)

A further improvement of high-frequency permeability and loss has been required of ferrite materials in accordance with current trends toward downsizing and higher frequency use.

Fe₂O₃-poor single crystal ferrite that contains CoO was grown by the Bridgman method for research concerning its high-frequency magnetic characteristics. Single-crystal ferrite with CoO addition showed a significant decrease in high-frequency loss as compared with the conventional crystal ferrite (containing Fe₂O₃ 54 mol %). The permeability was also improved by the addition of CoO at the optimum value.

These results were effected by the two factors.

1. High resistivity of Fe₂O₃-poor ferrite results in the reduction of eddy current loss.
2. Magnetic anisotropy is changed from negative to positive by the addition of CoO, reducing magnetic anisotropy.

Key words: high-frequency Mn-Zn ferrite, single crystal, composition, eddy current loss, initial permeability, high electrical resistivity, magnetic anisotropy

1. はじめに

磁性フェライトは、良好な磁気特性、機械特性にあわせ、価格的にも安価でありしかも高周波特性に優れていることから、インダクタ、トランス、各種磁気記録用ヘッドなど高周波用磁気コア材料として広く使われている。一方、近年の機器の小型化に伴う部品の小型化、高周波化への要求、あるいは通信分野における使用周波数帯域の高周波化により、磁性材料の高周波特性の改善が強く望まれるようになってきた。すでに、磁気ヘッド分野では、一部VTRヘッド、HDDヘッドなどで、金属薄膜材料の使用も行われており、GHz帯でのコア材としての応用も議論されてきている。¹⁾

しかし、磁性薄膜材料を用いるコアは、その製法上コアの大型化は困難で、コア材としての利用にはある程度の制約を受けると考えられる。一方、磁性フェライトに代表されるバルク磁性材料は、大型コアの作製にはさほどの制約を受けないものの、高周波特性の面では不十分であり、その改善が強く望まれている。

筆者らはこの点に注目し、Mn-Zn 磁性単結晶フェライトの直流抵抗率を高め、渦電流損失の低減による高周波特性改善を試みた。その結果、優れた特性が得られたので、その内容について報告する。

2. 実験方法

Mn-Zn 系フェライトにおいては、Fe₂O₃ 50 mol %以下のFe₂O₃ プア組成において、直流抵抗率が急増することは、既に良く知られている。この結果、結晶組成をFe₂O₃ プア組成とすることで、渦電流損失の低減が期待できる。しかし一方、単結晶透磁率に大きな影響を及ぼすと考えられる結晶磁気異方性は、Fe₂O₃ 53 mol %付近で0となることから、Fe₂O₃ プア組成での異方性は、負の大きな値となることが予想され、これによる透磁率の劣化が懸念される。また、Fe₂O₃ 量の減少により、飽和磁束密度の減少、キュリー温度の低下などが生じ、これはコア材として使用する場合の大きな制約条件の一つとなる。これらの理由により、単にMn-Zn 単結晶組成をFe₂O₃ プアとするのみでは、実用材料としての応用は難しい。

そこで本研究においては、その添加によりMn-Zn フェライトの結晶磁気異方性が変化することが以前より知られているCoOを、Fe₂O₃ プアのMn-Zn 単結晶フェライトに添加し²⁾、CoOの添加により高周波特性がどのように変化するかについて検討を行った。

測定に使用した単結晶の育成は、通常の垂直ブリッジマン法により、雰囲気空気を空気中で、育成速度1.0 mm/hの条件で育成した。育成に用いた原料は、CoO 添加効果のみを見るため、CoOを添加していないFe₂O₃ 49.5 mol %のMn-Zn フェライト原料に、各添加量に相当する所定のCoOを添加し、混合攪拌後仮焼成し、育成原料として用いた。

育成したインゴットは、必要に応じ結晶面軸を定めて切り出し、測定に供した。この時、測定に用いた材料組成分析は、使用したウェハ毎にEPMAにより行った。Table 1に、今回の実験において育成した単結晶の組成を示す。表中、組成比の和が100にならない試料があるが、これは有効数字桁の繰り上げ、繰り下げにより発生したものである。

評価は、主にTable 2に示すような項目について行った。透磁率、損失の測定に用いた試料は、φ4×φ2 (mm) 厚み1mmのリング試料に、必要に応じ加工の影響を除く目的で、窒素中550℃、1hrの熱処理を行い用いた。この時、測定巻線は10

Table 1 Crystal composition (mol %).

	Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	CoO
sample 1	48.41	33.67	15.76	2.17
sample 2	48.63	32.28	16.93	2.17
sample 3	49.31	33.22	16.41	1.06
sample 4	48.47	34.74	15.65	1.13
sample 5	49.40	33.10	16.90	0.63
sample 6	49.81	33.37	16.49	0.00
sample 7	49.32	34.60	15.72	0.00

Table 2 Evaluation parameters and methods.

Parameter	Method
Composition	EPMA
ρ	Four probe method
B_{10}	D.C. B-H loop-tracer
Hc	D.C. B-H loop-tracer
K_1, K_2	Torque meter
$\mu_i \tan \delta$	Impedance analyzer

ターンとした。また、B-H ループの測定には、同一条件のリングを用い、測定の巻線は、それぞれ一次巻線 20 ターン、二次巻線 5 ターンとした。また、用いたリングの磁路面はすべて(110)面とした。

3. 実験結果及び考察

今回育成した各 CoO 添加単結晶の B_{10} 、Hc の CoO 添加量に対する変化を、Fig 1 にまとめて示す。 B_{10} は、CoO の添加により一旦減少するが、添加量が更に増加するとともに単調に増加し、CoO 2.2 mol % 添加単結晶で、440 mT が得られる。一方 Hc は、CoO 添加によりわずかに増加するものの、添加量に対してはほぼ一定の値を示す。

Fig 1 Dependence of B_{10} (flux density) and Hc (coercive force) on CoO content.

Fig 2 には、室温から測定した測定周波数 0.5 MHz における各 CoO 添加単結晶透磁率の温度依存性を示す。

Fig 2 Temperature characteristics of ferrite permeability with CoO added.

また、Fig 3 には、温度依存の結果により得られたキュリー温度と、CoO 添加量との関係を示す。各添加量でのキュリー温度は、CoO 添加により一旦減少するが、その後は添加量の増加に従い高くなり、CoO 量 2.2 mol % 添加単結晶で、170 °C が得られる。この結果は、Fig 1 に示す B_{10} の結果と対応する。

Fig 3 Curie temperature change of single-crystal ferrite with CoO added.

更に Fig 4 に、今回育成した CoO 0.6 mol % 添加単結晶の透磁率 (μ') と損失 ($\tan \delta$) の周波数依存を、現在 VTR ヘッドなどに使用されている、 Fe_2O_3 54 mol % の Mn-Zn 単結晶の周波数依存性とあわせて示す。

従来組成単結晶の透磁率が、0.5 MHz 程度から減少するのに対し、CoO 添加材の透磁率は 10 MHz 程度まではほとんど変化せずほぼ一定の値を示し、その後 30 MHz 迄若干増加した後、急激に減少していることが分かる。また、損失についても、従来材料が 0.5 MHz 程度から透磁率の減少に伴い、 $f^{1/2}$ に比例して損失が増加するのに対し、CoO 添加材では 10 MHz 程度まで損失は低いままでほとんど変化せず、20 MHz でも約 1 桁小さい損失を示す。

Fig 4 Frequency characteristics of ferrite with CoO added.

Fig. 5は、CoO 添加量に対する、各 CoO 添加材の室温 (22℃) での透磁率、損失の変化を調べたものである。CoO 添加量を 0.0、0.6、1.1 mol % と増加させるに従い透磁率は増加し、2.2 mol % 添加では逆に減少している。それに対して tan δ は、CoO 量 2.2 mol % まで添加量の増加に従い、単調に減少している。

上記周波数特性測定の結果から、 Fe_2O_3 プア組成単結晶では、従来の Fe_2O_3 54 mol % 組成単結晶に比べ、高周波での損失が大幅に低下することが明らかとなった。この Fe_2O_3 プア組成単結晶に CoO を添加することにより、損失はさらに低下する。また室温透磁率は、ある CoO 添加量で最大値をとり、透磁率に対し CoO 添加量の最適値が存在すると考えられる。

そこで、損失に大きく影響すると考えられる、CoO 添加量と直流抵抗率の関係について調べた。Fig. 6 には、直流抵抗率の CoO 添加量依存性を示す。得られた抵抗率は Fe_2O_3 が少ないため CoO 無添加結晶でも $30 \Omega \cdot \text{m}$ と、従来磁気ヘッドなどに使われる単結晶の抵抗率 ($0.002 \Omega \cdot \text{m}$) に対し 4 桁程度大きな値を示す。抵抗率は CoO の添加によりさらに増大し、CoO 2.2 mol % 添加材では 2 倍の $60 \Omega \cdot \text{m}$ と大きな値が得られる。

従って、Fig. 4 に示す従来 Mn-Zn 単結晶試料 (厚さ 1 mm) が、高周波領域で損失が増大し同時に透磁率が低下することは、周知のようにその抵抗率の低さによる渦電流損失が主要因であると説明できる。一方、 Fe_2O_3 プア単結晶においては前述の通り、従来単結晶に比べ抵抗率が 4 桁と非常に高い。このことから、高周波領域での渦電流損失増加が極めて小さく、透磁率もフラットで良好な周波数特性が得られると考えられる。また、20 MHz 以上での急峻な損失増加と透磁率低下は、何らかの共鳴に起因するのではないかと考えられる。

Fig 5 Dependence of permeability and loss factor on CoO content.

Fig 6 Electrical resistivity dependence on CoO content.

Fig 7 Torque curve of ferrite with CoO added.

CoO を添加した試料で、損失に大きな変化がないことは、上記抵抗率の変化が約2倍とわずかなことで説明できる。しかし CoO 添加により透磁率が変化する点については、未だ明確ではない。

一般に、フェライト単結晶の透磁率に大きく寄与するものとして、結晶磁気異方性と磁歪を通じての材料歪みの影響が挙げられる。CoO の添加が異方性に大きく影響することは既に知られており、この点から、材料の結晶磁気異方性測定を行い、その影響を明らかにすることとした。

結晶磁気異方性の測定は通常のトルクメーターを用いて行った。測定に用いた試料は、φ10、厚さ0.15mmの円盤で、測定面は(110)面を使用した。試料は、加工後にリングと同様に熱処理を行った後、測定に供した。

得られた結果により、次式(1)に基づき簡単なフィッティングを行い K_1 , K_2 を算出した。

$$T = K_1/8(2\sin 2\theta + 3\sin 4\theta) - K_2/64(\sin 2\theta + 4\sin 4\theta - 3\sin 6\theta) \quad (1)$$

測定の結果およびフィッティングの結果の一例を、Fig 7に示す。図中に示す○が測定値、連続曲線が計算値である。図より明らかに、実験値と計算値は良く一致し、その結果異方性エネルギーは、 $K_1 = -22.1$, $K_2 = 10.0 (\times 10^3 \text{ erg/cc})$ と求められる。

同様にして得られた各 CoO 添加量での K_1 , K_2 と、添加量の関係を Fig 8に示す。測定の結果、CoO 添加量とともに K_1 は正方向に向かって変化し、CoO 添加量が約 1.8 mol %の時、0を切ることが分かる。

CoO 添加材の透磁率周波数特性は、添加量 1.1 mol %まで増加し、2.2 mol %添加材では減少している。一方、CoO 添加材の結晶磁気異方性は、添加量 1.8 mol %付近で0になっており、これら二つの結果から、CoO 添加単結晶の透磁率にみられる CoO 添加の効果は、CoO 添加により、結晶磁気異方性が変化するこ

Fig 8 Magnetic anisotropy dependence on CoO content.

とによるものと考えられる。

4. 結論

今回の検討から、以下の点が明らかとなった。

- ・ Fe_2O_3 プーア組成 (Fe_2O_3 50 mol %以下) 単結晶は、優れた透磁率、損失の周波数特性を有し、かつ CoO の添加により透磁率、 B_{10} が向上できる。
- ・ CoO 1.8 mol %添加で K_1 は0、 B_{10} 4300G auss と、優れた軟磁性材料が実現できる。

この材料は、優れた低損失特性が材料固有の抵抗率により得られ、また薄膜材料と異なりバルク形状で優れた特性が得られるなどの点から、~30MHz 程度まで使用できる比較的安価な低損失材料として、高周波用トランス、インダクタなどのコア材としての応用、あるいは高周波用ヘッドへの応用が期待できる。

今後こうした応用に向けて、更に高い周波数域での透磁率特性及び大振幅励振時の損失について検討を行い、素子応用への可能性を検討することとしている。

最後に、異方性測定において様々なご指導、ご助言を賜った、東北大学科学計測研究所武野先生に感謝します。

文 献

- 1) 山口正洋、高橋祐一、荒井賢一、菊地新喜：日本応用磁気学会誌, 22, 861(1998)
- 2) J. C. Slonczewski : *Phys.Rev.*, 110, 1341(1958)
- 3) 太田恵造：磁気工学の基礎 共立全書 1990) pp234 など