

極薄板状フェライトの製造技術*

山本 節夫・置 直之・栗巢 普揮・松浦 満**

1 はじめに

インダクタ、トランス、アイソレータなど、電力用途以外の小型磁気デバイスにおいては、厚みがミリメートル～サブミリメートルの軟磁性フェライト材料が多用されている。とくに最近、携帯電話端末などの超小型の機器に内蔵される通信用磁気デバイスでは、素子の小型化・薄型化が急速に進行しており、従来よりも厚みが薄い(ミクロンからサブミリメートルの間)フェライト焼結体を安価に製造できる技術がつよく望まれている^{1)~4)}。

バルクのフェライト焼結体を製造する際には、ホットプレス(HP)、熱間等方加圧(HIP)および常圧雰囲気などによる焼結法が広く使用されているが、今後ますますその需要が増すと思われる。厚みがディーブサブミリメートル以下の薄い焼結体を、これら従来の焼結法で一気に製造することは困難である。従来法でバルクの焼結体を製造した後、それを切断・研磨して所望の厚みのフェライト薄板を得る方法では、製造コストが上昇したり、生産性が悪化するなどの問題がある。また、従来の一般的な焼結法、すなわち電気炉を用いてフェライトを焼結する場合には、クラックが発生しないように試料内の温度分布を均一にするために、昇温速度を遅くせざるをえなく、製造に長時間を要しているため、この点の改善も必要である。一方、薄膜形成法として一般的なスパッタ法は、成膜速度は速いものでも毎分ナノメートルオーダーであり、組成を厳密に制御しつつデカミクロンからサブミクロン厚のフェライトを短時間で製造するには、よほどの技術革新がないかぎり不可能である。

筆者らは、極薄フェライト焼結体を高速製造するという要求に応えるために、「放電プラズマ焼結法」(spark plasma sintering, 略してSPS法)という新たな焼結手法を用いて、ミクロンからサブmm厚の軟

磁性フェライト板を製造する方法を提案した^{5)~7)}。本稿では、その製造方法および軟磁性フェライト焼結体製造への応用について紹介する。ここでは軟磁性フェライト材料として、電気抵抗率が高く、高周波の用途に適しており、比較的低温で作製したNi-Zn-Cuフェライトを取り上げる。

2 極薄フェライト焼結体の製造方法

放電プラズマ焼結法は、従来の焼結法よりも低い温度・短い時間で焼結を可能とする焼結技術で、最近、各種のセラミックス焼結体を製造するために注目されている技術である^{8)~11)}。図1に焼結装置の試料室近傍の構造を示す。円筒状のダイと円柱状のパンチ(これらはいずれも伝導性の硬質グラファイト製)で組んだ型(容器)の中に出発原料(通常は粉体)を充填し、パンチ電極で原料を上下から一軸加圧しながら、直流パルス電流を通电する。通电の結果、型を流れる電流により、容器にはジュール熱が発生し、原材料は容器から直接的に加熱される。また、原材料粉に導電性がある場合には、直流パルス電流が流れることにより、原材料粉の間げきに放電プラズマが発生し、その結果、原材料の内部から自己発熱が起こる。この内部からの自己発熱のために、急速昇温しても原材料内に温度分布が生じにくく、また、粒径の肥大化も起こりにくい

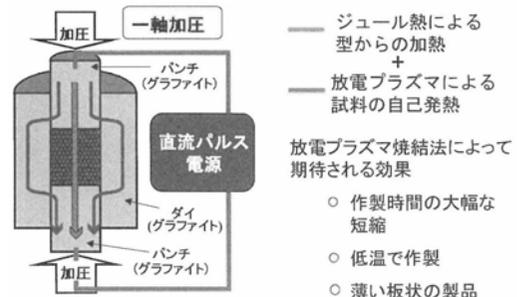


図1 放電プラズマ焼結装置の主要部の構造と加熱の原理(太い矢印は電流を示す)

* Novel Preparation Method of Ultra-Thin Ferrite Platelets

** Setsuo YAMAMOTO, Naoyuki OKI, Hiroki KURISU and Mitsuru MATSUURA

ため、粒径が小さく揃った焼結体が作製できるといわれている⁸⁾。以上のような加熱効果によって、放電プラズマ焼結法は、電気炉を用いた従来の焼結法にくらべ、作製時間を大幅に短縮することができ、低い温度で焼結することが可能となる。ただし、粉体試料の間げきに発生する放電プラズマの発生については、原材料の電気伝導率も影響するようであり、今回紹介するフェライト磁性粉のように電気伝導性の低い原材料については、この効果はさほど顕著でないものと推測される¹²⁾。したがって、本製造装置をフェライト材料の焼結に用いる場合には、放電プラズマ焼結法というよりは、「一軸加圧下での直流パルス通電での直接加熱による焼結法」と称したほうがより正確なのかもしれない。

ともかく筆者は、フェライト磁性粉を原料として本法によるフェライト製造にいちやく着手し、従来の電気炉を用いた焼結法とくらべて150~400℃ほど低い温度で焼結できること、製造時間を1/25程度に短縮できること、などを確認している^{5)~7)}。

また、本法は原材料に一軸加圧しながら焼結を行う方法なので、バルク材料はもとより薄い焼結体を製造するのに適しているであろうと筆者らは考え、出発原料であるフェライト磁性粉の量を減らして、薄い板状のフェライト焼結体の製造を試みてきた。たんに出発原料の量を減らす方法では、500 μm程度の厚みが、再現性よく製造できる限界であった。そこで筆者らは、ミクロンからサブミリメートルオーダー厚のフェライト厚膜の製造する方法として、図2に示すように、Ni-Zn-Cu フェライト粉末を有機溶媒に分散させてペースト状にし、スピナーを用いてそれを基板上にコートしてフェライト塗膜を作製し、それを放電プラズマ焼結法によって焼結するという二段階の方法を提案した。Ni-Zn-Cu フェライト磁性粉末をペーストにする際には、溶媒としてはテルピネオール、結合材としてエチルセルロースを用い、これらと磁性粉をポットミルで混合した。フェライトペーストは、スピナーにセットした基板上に滴下し、これを一定の回転数で回転させることで、余分なペーストを吹き飛ばし、均一で所望の厚みのフェライト塗膜を作製した。基板材料としては、石英をはじめとして種々の材料を試用した。このように作製した塗膜は、さらにもう一つの基板で挟んだ後、硬質製の伝導性グラファイト製のダイとパンチで組んだ型に充填し、放電プラズマ焼結法によって焼結した。試料と型の間には、離型材としてカーボンペーパーを挿入し、焼結後の試料取出しを容

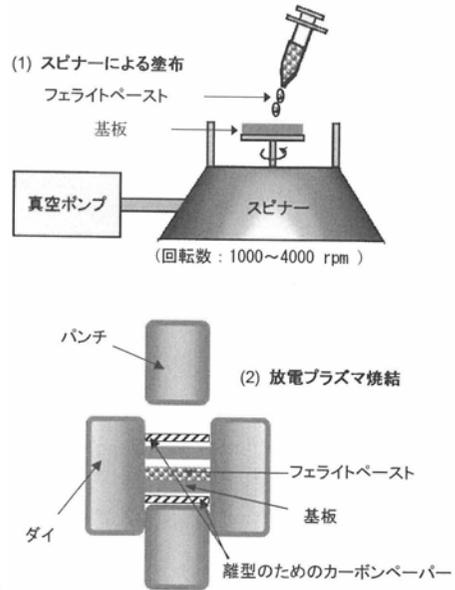


図2 極薄板状のフェライト焼結体の作製方法
(スピナーでフェライトペースト塗布した後
に、放電プラズマ焼結を実施)

易にしている。本実験において使用したSPS装置は、イズミテック製の放電プラズマ焼結装置(SPS-511S)である。

本解説で実施した焼結条件はとくにことわらない限り、つぎのとおりである。真空雰囲気中で、0.3 tf·cm⁻²の一軸加圧を行いながら、焼結前処理として、昇温速度50℃·min⁻¹で温度を400℃まで上げ、400℃で60分間ほど保持して、バインダーを蒸発させた。その後、昇温速度50℃·min⁻¹で900℃までさらに昇温させ、900℃を5分間保持して、焼結を行なった。焼結中の雰囲気は、真空中とした。焼結終了後は自然冷却した後、試料を取り出した。

製造したフェライト焼結体の物性評価方法としては、直流の磁気特性測定には振動試料型磁力計(VSM)を、保磁力測定にはHcメーターを、MHzから3 GHzまでの周波数範囲での透磁率測定には超高周波帯域透磁率測定装置を用いた。元素分析にはエネルギー分散型X線分析装置(EDS)を、構造解析にはXRD, SEMを用いた。

3 実験結果および考察

3・1 SPS法で作製した焼結体の構造

本手法で作製したNi-Zn-Cu フェライト焼結体と、

出発原料である Ni-Zn-Cu フェライト磁性粉の結晶学的構造を X 線回折によって調べた結果を図 3 に示す。出発原料自体はスピネル構造である。放電プラズマ焼結法で作製した焼結体においても、ほかの相は確認されず、出発原料と同じスピネル構造が得られることが確認された。

フェライト焼結体を製造する場合のもっとも一般的な焼結法である「電気炉を用いて常圧で焼結する方法」と「放電プラズマ焼結法」で製造した焼結体の構造を比較検討した。前者では、フェライト粉末を型で加圧成形した後に電気炉に入れて、 $3.3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で昇温させ、 900°C の温度で 180 分間保持して焼結を行なった。一方、放電プラズマ焼結法では、 $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で急速加熱し、電気炉での焼結と同じ 900°C の温度で 10 分間焼結を実施した。このようにして製造した焼結体(厚みは 1 mm)を切断し、その切断面を研

磨した後、SEM で観察した結果を図 4 に示す。電気炉を用いて常圧焼結したサンプル(a)には、ミクロンサイズの空孔が多数みられるのに対して、放電プラズマ焼結法で製造した焼結体サンプル(b)は非常に密で、空孔の数は圧倒的に少ない。放電プラズマ焼結法で作製した焼結体サンプルの密度は、電気炉で常圧焼結したサンプルよりも 1.4 倍ほど大きく、 5.5 g/cm^3 であった。放電プラズマ焼結法を用いた場合に、空孔が少なく、密度の大きな焼結体を得られるのは、放電プラズマ焼結が加圧しながらの焼結法であることによるものである。また、密度が大きな焼結体を得られることを反映して、放電プラズマ焼結法で製造したサンプルでは、電気炉での常圧焼結で製造したものよりも 1.7 倍ほど大きな飽和磁束密度 (B_s) 4.7 kG が得られた。放電プラズマ焼結法を用いれば、空孔が極めて少なくして大きな密度の焼結体を、短い焼結時間で作製で

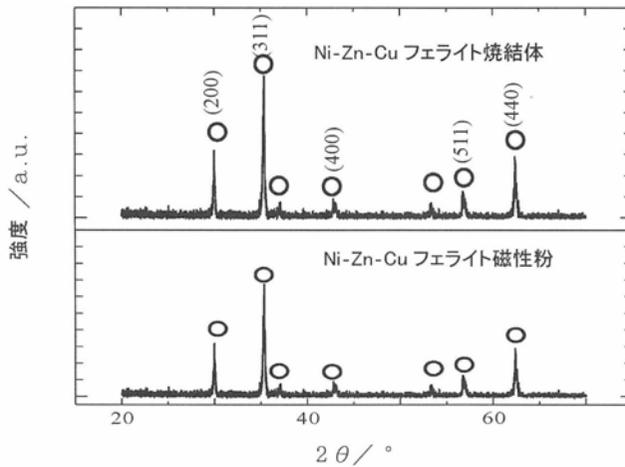


図 3 X 線回折ダイアグラム

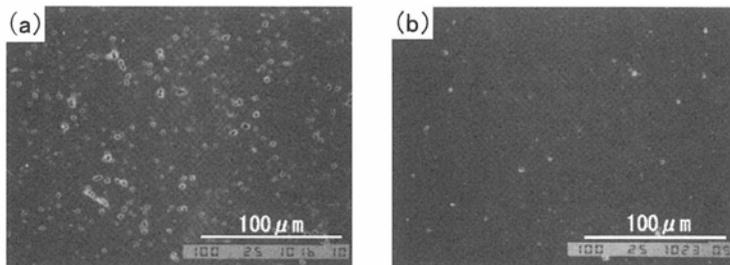


図 4 Ni-Zn-Cu フェライト焼結体の切断研磨面の SEM 写真

- (a) : 電気炉を用いて常圧焼結法で作製
 (b) : 放電プラズマ焼結法で作製

き、しかも大きな昇温速度で急速加熱してもクラックが発生しない焼結体を製造できることは、生産性の面からも有利である。

図5に、放電プラズマ焼結法で作製したNi-Zn-Cuフェライト焼結体の破断面のSEM写真を示す。粒径が $1\mu\text{m}$ 程度と小さく、しかも大きさが比較的そろったグレインで構成されていることがわかる。通常の焼結では、焼結時間に伴って粒子が急速に成長し、しかも粒径の分散が大きくなる傾向がある。粒径が小さく、粒径分散が少ないことは、放電プラズマ焼結で製造した焼結体に見られる特徴の一つであり⁸⁾、Ni-Zn-Cuフェライトの焼結においてもそれが確認された。

3・2 基板の影響

本手法を用いると、焼結後の厚みが $5\mu\text{m}$ という非

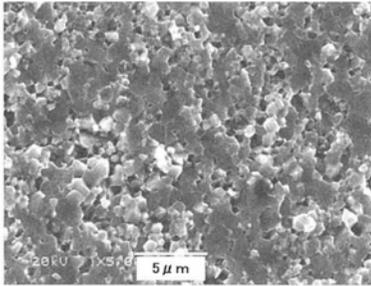


図5 放電プラズマ焼結法で作製したNi-Zn-Cuフェライト焼結体の破断面のSEM写真

常に薄い焼結体までも、容易に、しかも再現性よく作製できる。ペーストを塗布する際に、スピナーの回転数を変えること、および場合によっては塗布を複数回繰り返すことによって、焼結後の最終厚みが $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 以上という広範囲の焼結体が作製可能である。

図6に、こうして製造したNi-Zn-Cuフェライト焼結体の磁気特性(飽和磁束密度 B_s 、保磁力 H_c)のフェライト層の厚み依存性を示す。基板の材料としては、マイカ、チタン、モリブデン、タングステンをを用い、比較検討した。図中のかっこ内の数字は、使用した各種の基板材料の融点を示している。なお、図中の点線は、基板上にフェライトペーストを塗布したものではなく、磁性粉を直接の原材料として放電プラズマ焼結法で製造した厚みが 1mm のフェライト焼結体の値である。フェライトペースト塗布と放電プラズマ焼結によって製造したフェライト焼結体の厚みを減少させていくと、飽和磁束密度 B_s は徐々に減少した。その減少の程度は、用いた基板の種類によって大きな違いがあり、融点の高い基板材料を用いるほど、厚みの減少にともなう B_s の低下を小さく抑えることができることがわかった。保磁力 H_c については、マイカ、チタンを基板材料に用いた場合には、フェライト焼結体の厚みの減少にともなって増加した。これに対して、融点の高いモリブデン、タングステンを基板として用いた場合には、厚みを減らしても H_c はほとんど変わらないことがわかった。タングステンを基板として用

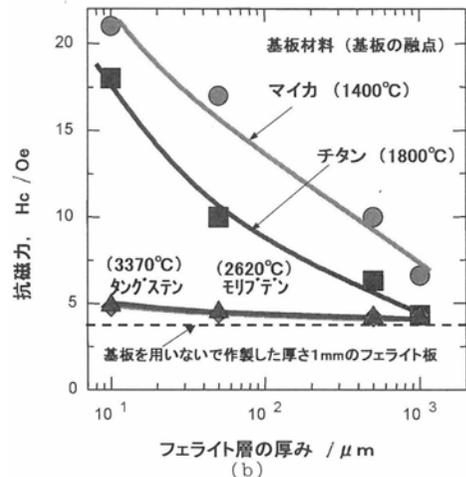
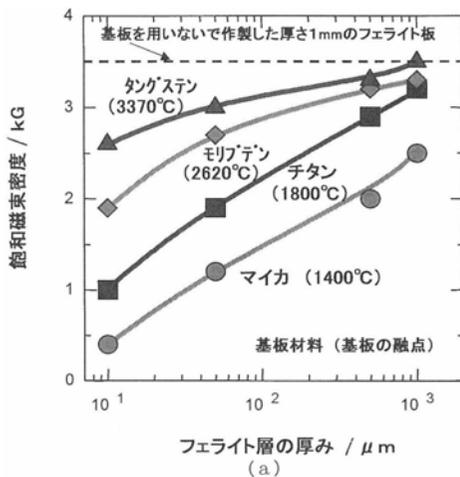
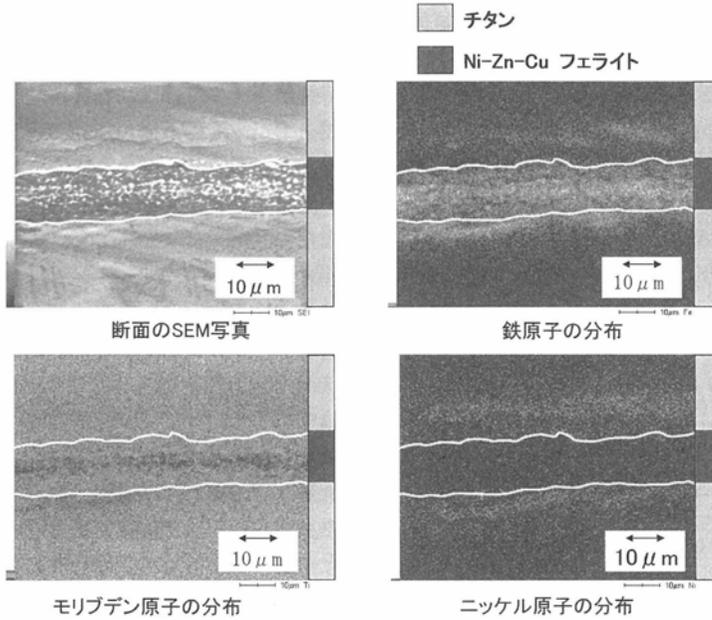


図6 Ni-Zn-Cuフェライト層の磁気特性の厚み依存性
(基板材料による違い、括弧内の数字は、基板の融点を示す)
(a)：飽和磁束密度のフェライト層厚依存性
(b)：抗磁力のフェライト層厚依存性

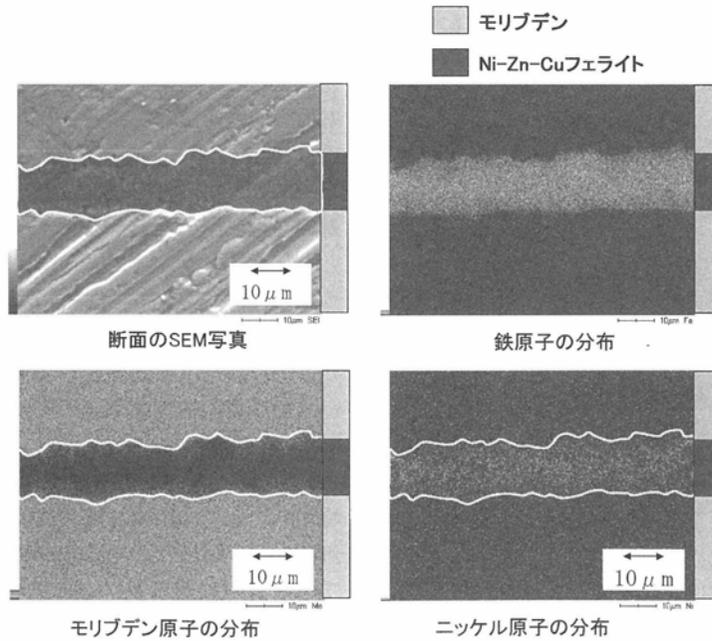
いると、 $10\ \mu\text{m}$ 厚の焼結体においても B_s は $2.6\ \text{kG}$ 、 H_c は $4.9\ \text{O}_e$ が得られ、また、モリブデンを基板として用いると B_s は $1.9\ \text{kG}$ 、 H_c は $4.8\ \text{O}_e$ という、ともに

高 B_s 、低 H_c の良好な軟磁気特性が得られた。

このように基板上的フェライト塗膜を放電プラズマ焼結する方法で製造した焼結体において、磁気特性の



(a) : チタン基板を用いた場合



(b) : モリブデン基板を用いた場合

図7 基板で挟まれたフェライト層の元素分布(EDSによる組成分析の結果)

フェライト厚み依存性が基板の種類によって大きく異なるのは、基板材料とフェライト層との原子の拡散が影響しているのではないかと考え、チタンとモリブデンを基板として製造したフェライト焼結体について、元素分布状態を調べて検証した。

図7は、フェライト層の厚みが約10 μm の焼結体の元素分布をEDSで測定した結果である。(a)は、チタン基板を用いた場合、(b)はモリブデン基板を用いた場合である。図中の白線はわかりやすいようにフェライト層と基板との境界面を示している。チタン基板を用いた場合には、鉄元素が基板側に拡散している範囲は2~3 μm 、チタン元素がフェライト層へ拡散している範囲は8 μm 程度であり、原子がかなりの範囲距離まで相互拡散している様子が確認された。一方、モ

リブデン基板を用いた場合には、フェライトの構成元素が基板側に拡散している様子は観測されず、また、基板の構成元素であるモリブデンがフェライト層へ拡散している距離はたかだか4 μm 程度であり、チタン基板にくらべて拡散範囲が小さいことがわかった。

これらの結果から、大きな B_s と小さな低い H_c 、すなわち良好な軟磁気特性の極薄のNi-Zn-Cuフェライト焼結体を得るには、基板の原子とフェライト層の構成元素が、界面を通して相互拡散しがたい組合わせにすることが有効であると結論される。

高融点材料であるMoを基板材料として用いて製造したNi-Zn-Cuフェライト焼結体の透磁率の周波数特性を、3GHzまでの周波数範囲にわたって測定した結果を図8に示す。測定試料のフェライト層の厚みは50ミクロンである。初透磁率は、40MHz程度まではほぼ一定の値を19を示した。初透磁率が低周波での値の1/2、すなわち9.5になる周波数は1.2GHzまで伸びていた。また1GHzにおける初透磁率は10が得られた。このように本手法で作製したフェライト焼結体の高周波特性は非常に良好であることがわかった。準マイクロ波帯までの周波数領域で動作させる素子、すなわちインダクタやトランスなどで、磁気コア材料として本フェライト焼結体は有望である。

3・2 ポストアニールの効果

電気炉を用いた通常の焼結法とくらべて、粒径の小さな焼結体ができるのが放電プラズマ焼結の特徴である。実際に、本解説で作製したNi-Zn-Cu焼結体の粒径は1 μm 程度である。軟磁気特性の指標である透磁率についていえば、粒径が多少は大きい方が向上する。そこで、前述の放電プラズマ焼結法で作製したNi-Zn-Cuフェライト焼結体にアニール処理を行い、磁気特性の変化について調べた。なお、フェライト層との原子拡散の少ない基板材料としては、前述したようにモリブデンやタングステンが効果的であるが、石英基板も効果的な材料の一つであることを確認している。ここでは基板としては一般的な石英基板を用い、大気中雰囲気、900 $^{\circ}\text{C}$ でのポストアニール効果について検討した。

初透磁率の熱処理時間依存性を図9に示す。熱処理時間を長くするにつれて、初透磁率の値は増加し、熱処理を90分間行くと、初透磁率はアニール前の1.7倍である170(比透磁率)にまで増加することがわかった。なお、X線回折で調べる限り、回折線のピーク強度が熱処理によって若干増加したものの、結晶構造面では大きな変化はなく、ポストアニールによる透磁

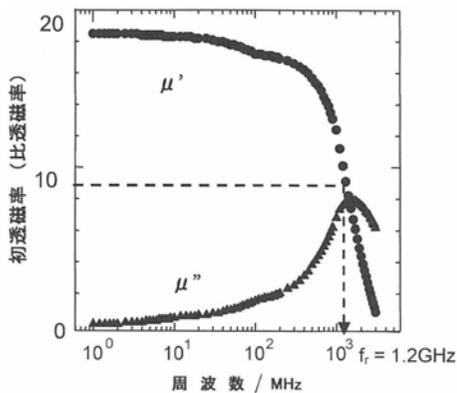


図8 極薄板状フェライトの初透磁率の周波数特性 (モリブデン基板を使用。フェライト膜の厚みは50ミクロン)

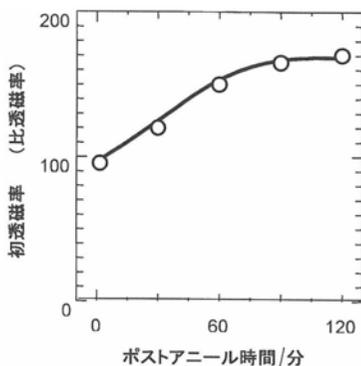


図9 極薄板状フェライトの初透磁率のポストアニール時間依存性

率向上の原因としては、フェライト粒径の増加による、応力の緩和などが考えられる。

4 おわりに

ごく薄いフェライト焼結体の製造方法として、スピナーを用いて基板上にフェライトペーストを塗布した後、これを放電プラズマ焼結する手法を紹介した。電気炉での常圧焼結法による製造にくらべて、急速加熱が可能で、短時間での焼結にもかかわらず、空孔が非常に少なく、密度と飽和磁束密度が大きなフェライト焼結体を得られること、サブミクロンからミクロンまでの広範囲の厚みのNi-Zn-Cu軟磁性フェライト焼結体を作製できること、良好な軟磁気特性を実現するには、原子の拡散の少ない基板を選択が重要であることなどを述べた。

このような極薄フェライト焼結体は、アイソレータ/サーキュレータ、インダクタなど、これから需要がますます増加するモバイル通信機器用磁気デバイスの分野への用途が期待される。またここで紹介した製造方法は、他の材料系、たとえば極薄の誘電体焼結体の製造などにも応用できる。

本解説の一部は、経済産業省 地域新生コンソーシアム研究開発事業「モバイル通信機器用フェライトの薄型化技術開発」の支援を得て実施された。

文 献

- 1) 市川耕司, 三上秀人, *マテリアルインテグレーション*, **12**, 5 (1999).
- 2) 岸本 靖, 竹内紳一郎, 伊藤博之, 荻原和弘, 堀口秀人, 市川耕司, *日立金属技報*, **18**, 33 (2002).
- 3) 鈴木和明, “日本セラミックス協会第6回秋季シンポジウム講演予稿集”, (1993)p. 100.
- 4) 小西良弘, “マイクロ波技術講座—集積回路と応用—第6巻”日刊工業新聞社(2002)p. 71.
- 5) 山本節夫, 棚町信次, 堀江真司, 栗巢普揮, 松浦 満, 石田浩一, *粉体および粉末冶金*, **47**, 757 (2000).
- 6) 山本節夫, 堀江真司, 栗巢普揮, 松浦 満, *電子情報通信学会技術研究報告*, **101**, 35

(2001).

- 7) S. Yamamoto, S. Horie, N. Tanamachi, H. Kurisu, M. Matsuura, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **235**, 218 (2001).
- 8) 鴫田正雄, *粉体工学誌*, **30**, 790 (1993).
- 9) 鴫田正雄, *ニューセラミックス*, **10**, 43 (1997).
- 10) セラミックスの高速焼結技術—セラミックスの電磁プロセッシング—, (株)ティー・アイ・シー(1998).
- 11) N. Ichinose, *Seramic Trans.*, **74**, 133 (1997).
- 12) 尾崎公洋, 小林慶三, 西尾敏幸, 松本章宏, 杉山 明, *粉体および粉末冶金*, **47**, 293 (2000).

筆者紹介

山本節夫 山口大学工学部助教授 工学博士

1985年東北大学大学院工学研究学科博士後期3年の課程(応用物理学専攻)修了, 同年東北大学電気通信研究所助手, 1992年山口大学工学部助教授, 現在に至る.
連絡先 〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1(勤務先)

置 直之 山口大学大学院理工学研究科機能材料工学専攻博士前期課程

2002年山口大学工学部機能材料工学科卒, 同年山口大学大学院理工学研究科機能材料工学専攻 博士前期課程に進学, 現在に至る.
連絡先 山本氏に同じ

栗巢普揮 山口大学工学部助手 博士(理学)

1993年大阪市立大学大学院理学研究科後期博士課程単位取得退学, 同年山口大学工学部助手, 現在に至る.
連絡先 山本氏に同じ

松浦 満 山口大学工学部教授 理学博士

1970年東北大学大学院博士課程物理学専攻修了, 同年ウオーターロー大学(カナダ)カナダ国立研究所博士研究員, 1975年山口大学助教授, 1981年同大学教授, 現在に至る.
連絡先 山本氏に同じ

(2002. 10. 9受付)
(2002. 11. 12受理)