配向した六方晶Z型フェライトの軟磁気特性評価技術

Analysis of Soft Magnetic Properties on Textured Hexagonal Z-type Ferrite

加藤 智紹* Tomotsugu Kato 野口 伸*** Shin Noguchi

三上 秀人** Hideto Mikami 藤井 重男**** Shigeo Fujii

回転磁界中と一方向への固定磁界中で成形した六方晶系軟磁性Z型フェライトに関し、結晶学的 配向度,ならびに比透磁率μの3次元成分を評価する方法を開発した。

結晶配向度はX線回折法によるLotgering法に加え,構成粒子の個々の配向度が視覚的にも把握 できる電子線回折を利用したEBSP: Electron Back Scattering Patternを用いて配向状態を詳細に 調べた。μの3次元成分は,成形直方体の相互に直交する3つの面から切り出したトロイダル試料 のμを計測し,各成分に分離解析する手法を考案して求めた。

その結果,回転磁界中で成形した試料のμは,磁界が印加された面内での2成分がいずれもおよ そ30であり、磁界に直交する方向ではほぼ4となり、面内へ磁気異方性が誘導されていることを確 認した。一方向への固定磁界中で成形した試料では,この方向に直交する2つの成分のμはほぼ同 等で10であるが,磁界が印加された方向では52という高いμが発現されることを解明した。これ らの結果は高精度なインダクタンス素子の設計に資するものである。

Authors have developed methodology to analyze orientation morphology and three dimensional (3D) components of permeability, μ , of soft magnetic hexagonal Z-type ferrite compacted under a rotational or a static magnetic field. The orientation morphology were investigated by means of an electron diffraction-based EBSP, Electron Back Scattering Pattern, which clarifies crystallographic orientation of individual grains, in addition to the Lotgering method based on X-ray diffraction. The 3D components of μ was evaluated by analyzing μ of three toroidal shaped samples aligned to the plane with mutually perpendicular in rectangular shape compacts.

It is revealed that two components of μ in the planes of applied rotational magnetic field had nearly the same values of 30 and that out-of-plane μ showed much lower value of 4, which proved that large anisotropy was induced by the magnetic field compaction. On the other hand, it was noted that extremely high μ of 52 was introduced along the static field at molding and that the rest two components of μ normal to the static field had almost the same value of 10. These results would be made use of by precise designing high performance inductors.

●Key Word:Z型フェライト,配向,透磁率	●R&D Stage :Research
1. 緒 言	磁率を示す。しかし、この材料は高い体積抵抗を安定に得 ることが容易でなかったため周波数特性が安定しないとい
六方晶系フェライトは大きな結晶磁気異方性を持つた	う課題があった。著者らは、Co2-Z型フェライトの上記課
め, 1 GHzを超える高い周波数に対応できる EMI	題に製造方法を改善することで対処し、体積抵抗ρが
(Electro Magnetic Interference) 対策用材料として有望	10 ⁴ Ωmより大で,かつ1 GHzでの比透磁率μが15という
である。このうち,軟磁性を示し,かつ結晶c面内に磁化	特性を発現したことを報告した ¹⁾ 。さらに, EMI対策用
容易方向を有するものとしては,Y型(Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ ,	材料として広く用いられているNiZnフェライトに対抗す
ここでMeはMg, Zn, Co, Ni) およびCo ₂ -Z型 (Ba ₃ Co ₂	るにはより高いμが求められ、それを実現する手段のひと
Fe ₂₄ O ₄₁)が知られており、Co ₂ -Z型はY型に比べ高い比透	つとして,磁場中成形技術をZ型フェライトに適用した例

- 日立金属株式会社 * * Hitachi Metals. Ltd. * * Magnetic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.
- 日立金属株式会社 磁性材料研究所 * * 日立金属株式会社 情報部品カンパニー
- **** 日立金属株式会社 新事業開発センター

Information System Components Company, Hitachi Metals, Ltd.

**** New Business Development Center, Hitachi Metals, Ltd.

が報告されている²⁾。すなわち,磁界印加によって磁化容 易方向のc面が配向し,その結果この面内方向で40を超え る高い比透磁率が発現された。それに対し結晶c軸を含む (c面に直交する)面内での比透磁率は3程度の低い値であ った。

ところで,得られた特性を反映し高周波で高い機能を発 現する磁気素子を設計するためには,比透磁率を3次元の 各成分に分解し,それらの周波数依存性(µ-f特性)を把 握することが求められる。基板上に形成された薄膜試料の 場合,µ-f特性の評価方法については伝送線路上の進行波 を解析する手法が提案されている³⁾。しかし,バルク成形 体の試料で同じ方法を用いると反磁界の影響により比透磁 率が低下し,同時に共鳴周波数が高周波側にシフトする⁴⁾ ため,材料固有の特性を評価する手法としては適切ではな い。またヨーク法⁵⁾による評価では,試料より比透磁率の 高いヨーク材料の磁気共鳴が発生し,高周波における評価 を阻害すると考えられる。このように,バルク体試料に対 し,上記要求を満足する評価方法はこれまで報告されてい なかった。

そこで、本研究ではバルク体試料からトロイダル形状の 試料を切り出し、比透磁率の3次元成分を解析する手法を 提案する。試料は上記の磁界印加法に準じZ型フェライト を湿式磁界中で成形し、このとき印加する磁界を回転させ ること(回転磁界)で粒子の結晶 c 面を強く配向させた。 さらに、成形時に磁界を回転させることなく、一方向のみ に磁界を印加(一方向磁界)した試料を作製し、それら試 料の解析も試みた。また、併せて作製した試料の結晶配向 状態を表す指標についても詳細な解析を試みた。

2. 実験方法

Z型フェライトの作製には、Co₂-Z型の化学量論組成と なるようBaCO₃, Co₃O₄, Fe₂O₃の粉末原料を所定量秤量 し、これをボールミルにて湿式混合した。混合粉を乾燥後 酸素中1,573 Kで仮焼することによりZ型結晶構造の粉末 とした。そして、この仮焼粉末を約1μmの粒径になるま で湿式で粉砕した。粉砕後、スラリーに水を追加して粉末 の易動度を調整し、磁界中配向に適したスラリーとした。

本報ではZ型フェライト粒子の結晶c面が,成形時加圧 方向(圧縮方向)に垂直な面に平行に整列した状態を以 下,面配向とし,そのように配向させた材料を面配向材と する。また,圧縮方向に直交したある特定の方向に粒子の 結晶c面内のひとつの軸が整列した状態を以下,一方向配 向とし,そのように配向させた材料を一方向配向材と称す る。面配向材の製作にあたっては前記スラリーをトロイダ ル形状成形用金型(ダイス)中に充填し,圧縮方向に対し て垂直に480 kA/mの静磁界を印加しながらダイスを回転 させた。その後,静磁界を印加したままスラリーを加圧脱 水し,成形体を作製した。一方,一方向配向材は,磁界印 加を回転させずにある一方向に850 kA/mの静磁界を印加 した以外は,面配向材と同じ手順で成形体を作製した。い ずれの種類の成形体も、その後酸素中1,573 Kで焼結して 評価用の試料とした。

以下に述べる比透磁率 μ の評価には、いずれも市販の装置を用いた。100 MHzから1 GHzまでの μ の測定にはワ ンターンコイル法によるインピーダンスメーター (Agilent 社製4291 B) およびテストフィクスチャ (同社製16454A) を用いた。また、18 GHzまでの μ の周波数特性はネット ワークアナライザー (Agilent社製E8364A) およびテスト フィクスチャ (関東電子応用開発社製CSH2-APC7)を用 いて、同軸法⁶⁾ により測定した。

試料の結晶配向度評価にはX線ディフラクトメーター (RIGAKU製RINT-2000)を用い, θ -2 θ 法で2 θ を20° から80°まで掃引した。X線源はCuである。面配向材の配 向度はLotgeringの式⁷⁾により算出した。この配向度は掃 引範囲の回折線につき,結晶c面に帰属する回折線強度の 総和を全回折線強度の総和で除した値として定義されてい る。本報では過去の文献の回折プロファイル⁸⁾を参照し て,無配向時のc面回折強度P₀を0.06と仮定して配向度f を算出した。さらに,試料の個々の粒子の配向度を視覚的 にも定量的にも把握できる手法として,走査型電子顕微鏡 の電子線回折を用いた解析手法であるEBSP(Electron Back Scattering Pattern)を用いた。ここに試料は平板 形とした。

3. 結果と考察

3.1 EBSPを用いた配向度の評価方法

図1はZ型フェライト粒子の結晶 c 面の配向度変化に対応するX線回折プロファイルの変化を示す。ここに右端の指標 f はLotgering法によって算出した配向度で,fが0.02のときはほぼ無配向の場合の値を示す。配向度fが増加するにつれ面指数(110)のピークは減衰し,代わって(0014)や(0018)などのc面からの回折線や比較的c面に近い方位を持つ(1016)の回折強度が増加していることがわかる。これは試料の測定面へのc面配向が強くなっていることを示している。さらに配向度fが増加すると



図 1 配向度変化による XRD 回折プロファイルの変化 Fig. 1 Change in profiles of XRD due to texturing ratios (1016)の回折強度は低下し,(0014)や(0018)のc 面からの回折線のみが増加する。しかし,図1に明らかな ように,Lotgering法による配向度は試料面内での粒子の 結晶c面の配向性は把握できるが,配向度が高くなると限 られた回折線以外は明確に識別できなくなるため,c面配 向の揺らぎを評価できる指標ではない。つまり,c面にあ る磁化容易軸の試料面内での配向性を評価することができ ず,磁界配向によって誘導された磁気的な異方性を適宜に 評価する手段ではない。

そこで, 配向粒子をより詳細に評価する手法として, 著 者らはEBSPの適用性ついて検討した。その結果を図2に 示す。試料はLotgering法でfが0.9と算出された面配向材 ((a)(b)) とfが0.02の無配向材((c)) である。同図では各 粒子の結晶方位を(d)に示すように色度表示している。(a) および(c)は試料面(紙面)に対して垂直方向,(b)は紙面 に対して長手方向の結晶方位を表している。(d)のカラーキ ーを参照すると、(a)では赤、ピンクおよび橙色が多数観察 されることから,各粒子のc軸結晶方位が紙面に垂直,つ まり,多くの粒子は結晶 c 面が試料面に平行に配向してい ることを示している。一方, (b)では青, 水色, 緑色がほぼ 一様に分布していることから、カラーキーでそれらの色が 帰属する [1010]または[2110]の結晶軸方位を有す る粒子がほぼ試料面内に一様に分布していると言える。無 配向試料の図2(c)では、さまざまな色が一様に分布した状 態であり、粒子は特定方位に配向していないことがわかる。

このように, EBSPはLotgering法では得られない個々の粒子のより詳細な配向状態に関する情報を得ることができる。また,本手法では所定の結晶面や結晶方位に関して



図 2 EBSPによる結晶方位マッピング像(配向度f=0.9およびf=0.02) (a) f=0.9 観察面垂直方向の方位分布(b) f=0.9 観察面内長手 方向の方位分布(c) f=0.02 観察面垂直方向の方位分布(d) 方 位のカラーキー





図 3 インダクタンス算出におけるトロイダル試料の座標軸 Fig. 3 A toroid whose axis is at the origin of the x-y coordinate axes for calculating inductance

個々の粒子の試料面に対する角度の度数分布も計測するこ とが可能であるため、配向分布を定量化することもできる。

3.2 異方的比透磁率の解析

磁場中成形によって磁気異方性が誘導された試料のトロ イダル形状試料の比透磁率測定から,互いに直交する3次 元成分の比透磁率解析法について説明する。ここに,トロ イダル成形体に対して,まず図3に示すようにリング面の 内部にx-y軸を,これに垂直にz軸を定義する。リングの 外径,内径,厚さをそれぞれr₁,r₂,tとする。このリング にN回巻き線を施したインダクターに電流Iを流した場合 の周方向に沿って発生する磁界は以下のように表される。

$$\oint H \cdot dl = NI \tag{1}$$

ここでHは磁界ベクトルを表す。図3に示すようにこの リングの内部に非常に薄い厚みを持つ半径rのリングを考 えたとき,微小線素ベクトルdlは次のように与えられる。

$$dl = (-r \sin \theta \, d \theta, r \cos \theta \, d \theta)$$
(2)

当該リングの断面の磁束密度ベクトルBは大きさを*B*₀と すると

$$B = (-B_0 \sin \theta , B_0 \cos \theta)$$
(3)

と表すことができ、磁界ベクトルHは以下の成分を有する。

$$H = \left(-B_0 \frac{\sin \theta}{\mu_0 \mu_{\rm X}}, B_0 \frac{\cos \theta}{\mu_0 \mu_{\rm Y}}\right)$$
(4)

ここでµ_x, µ_Yはそれぞれxおよびy軸方向の比透磁率 である。式(2)と(4)を式(1)に代入し,計算すると 次式を得る。

$$B_0 = NI / [\pi r \{ (\mu_0 \mu_x)^{-1} + (\mu_0 \mu_y)^{-1} \} \}$$
(5)

インダクタンスは, 鎖交する磁束と電流との比で定義され るので

$$L = \frac{N\Phi}{I} = \frac{Nt^{r^2}}{I} \int_{r_1}^{r_2} B_0 dr = \frac{\mu_0 N^2 \text{tlog}(\mathbf{r}_2 / \mathbf{r}_1)}{\pi (\mu_X^{-1} + \mu_Y^{-1})}$$
(6)

ここで、空芯時のインダクタンスを L_0 ($\mu_X \ge \mu_Y$ は1 に等しい) とすると、トロイダルリング全体の比透磁率 μ toroid は以下の式で表される。

$$\mu \text{ toroid} = \frac{L}{L_0} = \frac{2}{(\frac{1}{\mu_X} + \frac{1}{\mu_Y})}$$
(7)

式(7)からトロイダルリングの比透磁率は2つの方向成 分を含んでいることがわかる。x-y軸になるx-y座標で定義 され z 軸を中心軸とするトロイダルリングの比透磁率を μ toroid-zと定義し,同様にx軸およびy軸を中心軸とするそ れらをそれぞれ μ toroid-x および μ toroid-y とすれば, x 軸, y軸およびz軸方向の各比透磁率は,以下のようにこ れら3つのトロイダルリングで規定された比透磁率で表さ れる。



六方晶Z型フェライトの粒子がその結晶c面を同一面内 に配向した面配向材を図4に模式的に示した。成形時に回 転磁界を印加することで,同図に示したように,六角柱に 模した粒子の六角形面(結晶c面)が同一面内に配向す る。この面に直交する方向がプレス方向である。ここで, 配向面内に互いに直交する方向をHおよびL,それらに直 交するプレス方向をPと定義した。また,初めに磁場印加 した方向をH方向とし,各方向に直交する面をそれぞれ





Fig. 4 Schematic configuration on alignment of grains, defined coordination and measured samples in in-plane textured compacts

H面, L面, P面とした。

図5に各面から得られたXRDプロファイルを示す。Hお よびL面からの回折線はほぼ同様であり、いずれもZ型フ ェライトの(110)回折ピークが強い。これに対しP面か らの回折線は(0014)や(0018)といったC面からの回 折ピークが強く、結晶c面が面内に配向していることがわ かる。この結果より面配向材は図4に示したように配向し ているものと推察できる。



図5 面配向材のH, LおよびP面からのXRDプロファイル Fig. 5 XRD profiles measured from H-, L-, and P-plane of the inplane textured sample

次に、図4のように各面からトロイダル形状試料を切り出 し、それらの比透磁率の周波数応答性を評価した(図6)。 ここに、各試料は切り出し面に応じてtoroid-H、toroid-L、 toroid-Pと呼称した。100 MHzにおける比透磁率はtoroid-Pが32と最も大きく、toroid-L、toroid-Hはほぼ同等で7 であった。これらの結果を式(8)に代入し、H、L、P各 方向の比透磁率 $\mu_{\rm H}$, $\mu_{\rm L}$, $\mu_{\rm P}$ の周波数応答性を算出し た。その結果を図7に示す。toroid-Pは配向面から切り出 した試料であるから、その磁化容易方向成分である $\mu_{\rm H}$, $\mu_{\rm L}$ は100 MHzでは35、28と大きな値を発現している。そ れに対し、この配向面に対して直交する磁化困難方向の



- 図 6 面配向材において規定された 3 つの方位面での比透磁率の周波 数応答性
- Fig. 6 Frequency response of permeability measured at three different defined planes in the in-plane textured sample



図7 面配向材について算出した3次元方向成分の比透磁率の周波数 応答性

Fig. 7 Evaluated frequency response of permeability along the defined 3D coordinate axes in the in-plane textured sample

μ P 成分は4と小さい。しかし、比透磁率の周波数応答性 はいずれの方向も約700 MHzを減衰開始点としており、配 向化によって影響を受けないことがわかる。なお、P 方向 の比透磁率μPは、過去に低周波で評価され報告されてい る値とよく一致している⁹⁾。

このように、本評価手法は磁気異方性を有する試料で も、トロイダル形状の試料が調整可能であれば、3次元の 各成分の比透磁率ならびにその周波数応答性を評価でき る。また、面内異方性試料ばかりでなく、磁気的異方性を 有する他の軟磁性体にも応用できる可能性がある。そこ で、次に一方向のみに磁場を印加しながら成形することで 一方向に結晶配向した試料の比透磁率評価にも本手法の適 用を試みた。

3.3 一方向配向材の比透磁率評価

図8に当該試料の配向状態を模式的に示す。3成分の方向の定義は同図に示したとおりであり、H方向は磁場印加方向、L方向はそれに試料面内で直交する方向、そしてP方向はこれら2方向と直交するプレス印加方向である。このような配向を有する試料の各面から得られたXRDプロファイルを図9に示す。ここに数字は回折面指数を、各プロファイルは記載した各面に帰属する。LおよびP面から



図 8 一方向配向材における粒子の結晶配向と座標方位の模式図 Fig. 8 Schematic sketch on alignment of grains and defined coordination in samples magnetically aligned to one direction





Fig. 9 XRD profiles measured from H-, L-, and P-plane in samples magnetically aligned to one direction

の回折プロファイルはほぼ同様で,特定の面指数からの回 折も強くないことから,これらの面での結晶粒子は無配向 と考えられる。それに対し,H面からのプロファイルでは (110)が強く配向したものとなっており,図8模式図にな らった配向状態であることが示唆される。

この一方向配向材の各試料面からトロイダル形状試料を 切り出し, µの周波数応答性を評価した結果を図10に示 す。図6と同様に定義されたtoroid-H, toroid-Lならびに toroid-Pのµは, 100 MHzにおいてそれぞれ10, 14, 19 である。これらの値の差異は面内配向材から切り出した 3つのリング間で生じた差異と比較すると大きくない。こ れは,一方向(H方向)への磁場印加では,結晶粒子がこ の方向を軸として磁化容易面であるc面を自由に回転でき るため,いずれの試料も磁化困難方向であるc軸方向およ び磁化容易方向であるc面内方向を磁路として含むことに 起因していると考えられる。式(8)を用いて算出した各 成分の比透磁率の周波数応答性を図11に示す。100 MHz での比透磁率に着目すると,L方向およびP方向nがほぼ 同じ約10であるのに対し,H方向は52と高い比透磁率を



図10 一方向配向材について規定された3つの方位面での比透磁率の 周波数応答性

Fig. 10 Frequency response of permeability measured at three different defined planes in samples magnetically aligned to one direction

3.4 開発手法の妥当性の検証

ところで、本評価手法は著者らが独自に開発したもので あり、まだ認知されたものではない。そこで、本手法によ って導出された数値の妥当性について検証した。本評価法 において特に考慮を要すべきは、特定の方向の μ が他の 方向に比べ、極めて大きく評価される場合である。これは 式(8)において、分母が0に近づくことに相当し、この とき実測値のわずかな誤差が、算出された測定値の精度を 低下させる可能性がある。著者らは低周波における評価法 として従来知られたヨーク法²⁾を用いて、一方向配向材に おけるH方向の μ を評価した。その結果、100 kHzで μ 値 として55が得られた。これは、本開発手法の評価結果 (100 MHzで52)とよく一致した。したがって、本研究の 対象の範囲では、この手法で得られた数値は妥当であると 判断できる。



図11 一方向配向材について算出した比透磁率3次元成分の周波数応 答性

Fig. 11 Evaluated frequency response of three permeability along the defined 3D coordinate axes in samples magnetically aligned to one direction

4. 結 言

以上,六方晶系Co₂-Z型フェライトを磁界中で成形する ことで磁気異方性を誘導した試料の比透磁率評価方法とし て、3次元成分の比透磁率絶対値のみでなく,周波数応答 性までをも反磁界の影響なしで評価可能な手法を新規に開 発した。そして,回転磁界中成形により試料面内に結晶の 磁化容易面が配向した試料や静磁界を印加することで一方 向に異方性を誘導した試料のμを評価し,それぞれ面内お よび一軸方向に磁化容易方向が配向した磁気異方性が誘導 されることを検証した。本手法は異方性材料の高周波特性 を精度よく評価する手段として有用であり,インダクタン ス素子などの高精度設計に貢献できるものと期待される。

引用文献

- 1) T. Katoh, S. Murakami, S. Takano and N. Koyuhara, Proc. of 9th Int. Conf. on Ferrites p319-324 (2004)
- T. Nakagawa, et al.: Abstracts of Spring Meeting of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, p112 (2007)
- M.Ymaguchi, Y.Miyazawa, K.Kaminishi, and K.I.Arai, Trans. Magn. Soc. Japan, 3, 137-140 (2003)
- 4) P. M. Jacquart, L. Longuet, D. Autissier, H. Pascard, G. Pourroy, and S. Vilminot, "Demagnetizing effects on the microwave permeability of Ni-Zn ferrites." *Proceedings of ICF-9*, pp. 629-634, (2005))
- 5) Y. Shimada, et al: Magnetic Materials, Kodansya LTD, p331, (1999)
- 6) A. M. Nicolson and G. F. Ross, "Measurement of the intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques." *IEEE Transactions on Instrumentation* and Measurement, Vol.IM-19, pp. 377-382, (1970)
- 7) F.K.Lotgering : J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 9, (1959)
- 8) Kawano, S., Shimada, T., Yamamoto, T.A., Izumi, K., Takada, Y., Nakagawa, T., *J.Magn. Magn. Mater.*, 262, 248, (2003)
- 9) J. Smit and H. P. J. Wjin: *Ferrite*, Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands, (1959)



加藤 智紹 Tomotsugu Kato 日立金属株式会社

三上 秀人



二上 労人 Hideto Mikami 日立金属株式会社 NEOMAXカンパニー 磁性材料研究所



野口 伸 Shin Noguchi 日立金属株式会社 情報部品カンパニー



藤井 重男 Shigeo Fujii 日立金属株式会社 新事業開発センター