

# フェライトめっき磁性金属微粒子を 圧粉成型したコアの MHz 帯域以上における 高周波磁気特性

松下 伸 広\*

## 1. はじめに

スピネルフェライトとは一般的に、主成分となる酸化鉄 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 粉末に、目的とする磁気特性に応じて、亜鉛 (Zn)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、コバルト (Co) などを含む原料粉末を混合し、それらの圧粉成型と  $1,000\sim 1,300^\circ\text{C}$  の高温焼結によって作製される三次元のバルク磁性材料を指す。

これに対して、東工大の阿部と玉浦は水溶液中の鉄イオンの酸化反応 ( $\text{Fe}^{2+}\rightarrow\text{Fe}^{3+}$ ) を利用することで、水の沸点である  $100^\circ\text{C}$  以下の作製温度で後熱処理なしでも結晶性に優れるスピネルフェライトの薄膜を基板上に直接作製する技術を発明し、これを「フェライトめっき」(ferrite plating) と命名した<sup>(1)</sup>。通常の金属めっきがイオンから金属への還元反応 ( $\text{M}^{n+}\rightarrow\text{M}$ ) であるのに対して、逆の酸化反応を利用している点が大きく異なるが、通常の三次元バルクスピネルフェライトと比べて非常に低い温度で結晶化フェライト膜を作製可能とするなど、薄膜プロセスとして金属めっきと同様に多くの利点をもつ<sup>(2)-(6)</sup>。それらのいくつかを以下に列挙する<sup>(7)</sup>。

- 1) 低温作製で優れた磁気特性： $100^\circ\text{C}$  以下での作製にもかかわらず、 $1,000^\circ\text{C}$  以上で焼結されたバルクフェライトと同等の磁化特性やそれ以上の優れた高周波磁気特性を示す。
- 2) 低耐熱性基板が使用可能：親水性の基板表面に  $100^\circ\text{C}$  以下で膜作製が可能であり、耐熱性のないプラスチックや半導体 IC の表面も基板となりうる。
- 3) 複雑形状面への堆積：溶液中でのイオン吸着を元にした反応であることから、親水性のある凹凸面や曲率のある球表面、チューブの外壁のみならず内壁面への堆積が

可能で、溶液が到達できるのであれば三次元複雑構造内部の奥深くへもフェライト膜の堆積が可能である。

- 4) 大気開放雰囲気での堆積：スパッタ法、PLD 法、CVD 法とは異なり、真空排気設備を必要とせず、さらには高温での基板加熱や後熱処理も不要な低環境負荷・低消費エネルギープロセスである。

フェライトめっきプロセスには、薄膜作製に適したスピン Sprey 法<sup>(8)-(10)</sup>などいくつかの種類があるが、本稿では特に超音波励起により水溶液中を浮遊する金属微小球の表面にフェライト層を被覆する超音波励起フェライトめっきに着目する。フェライト層を被覆した磁性金属微小球の結晶性評価、表面構造解析ならびにそれらをプレス成型して形成するコアの高周波磁気特性について紹介する。

## 2. フェライトめっきの原理と特徴

フェライトめっきは、①金属イオンの吸着、②一部の鉄イオンの酸化、③水酸化イオンの吸着の①→②→③→①…の繰り返しにより進行する<sup>(7)</sup>。図 1 にその概略図を示す。

フェライトめっきが可能な基板は親水性をもち、表面には多数の OH 基が並んでいるが、

- ① そこに 2 価鉄イオン  $\text{Fe}^{2+}$  が供給されると OH 基を吸着席としてそれが固体表面に吸着する。
- ② 反応溶液中の亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) や溶存酸素 ( $\text{O}_2$ ) などの酸化剤(または陽極電流)によって  $\text{Fe}^{2+}$  の一部を  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化する。
- ③ それら  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{Fe}^{3+}$  などの金属イオンに水中の OH 基が吸着する。

加水分解を伴いながら、これら①～③の反応を繰り返すことにより、スピネル生成が進行する。簡単化のために鉄イオ

\* 東京工業大学；副学長，物質理工学院材料系；教授（〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1）  
Ferrite/Metal Composite Magnetic Cores Exhibiting  $\mu' > 50$  at Higher than MHz; Nobuhiro Matsushita (Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)  
Keywords: ferrite plating, ferrite/metal composite, composite magnetic core, low core loss  
2023年6月26日受理[doi:10.2320/materia.62.588]

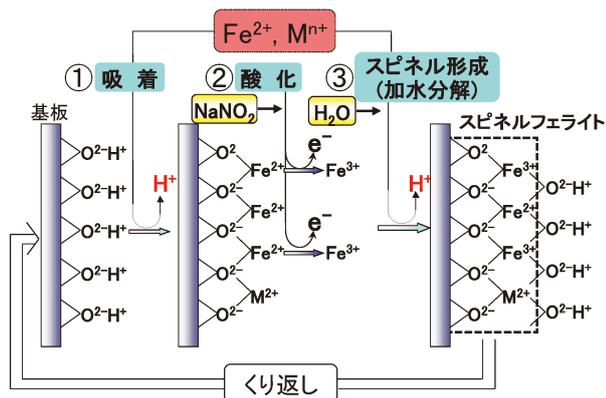


図1 フェライトめっき原理の概説図。(オンラインカラー)

ンのみからなるマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成を化学式で表すと式(1)のようになる。



この式に示されている様に、 $\text{H}^+$  の放出によってフェライトめっき反応が進行するに伴って場の  $\text{pH}$  が低くなる。このためフェライトめっき反応の継続には、反応場を弱アルカリとするために  $\text{NaOH}$  などのアルカリあるいは  $\text{pH}$  調整剤として作用する酢酸塩 ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ) などを供給する必要がある。また鉄イオンの酸化反応によって電子も放出されるため、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンの添加量の調整も必要となる。このようにフェライトめっきを効率よく進行させるには、 $\text{pH}$  と酸化還元電位の制御がポイントとなる。

このフェライトめっきで作製したマグネタイト膜や微粒子は化学量論的組成をもたず、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の中間生成物である酸素過剰な化学組成の ( $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta} = (1-2\delta)\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\delta\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を持つ<sup>(11)</sup>。この式で表される様に、フェライトめっき膜は通常は酸素過剰な組成 ( $\text{M}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_{4+\lambda}$ ) の膜または粒子となる。鉄イオン以外の2価の金属イオンの  $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  などを原料液中に含む場合も、化学量論的な  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_4$  ではなく、 $\text{M}^{2+}$  の組成が1より小さい場合が多い。つまりフェライトめっきで作製されるスピネルフェライトの組成は  $(1-x)\text{M}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_4 + x\text{Fe}_3\text{O}_{4+\lambda}$  ( $\lambda = \delta/x$ ) と通常のバルクフェライトの組成である ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) と酸素過剰マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}$ ) の中間生成物となっており、 $\text{Fe}^{2+}$  を含むことから、抵抗率はバルクフェライトよりは低くなる。ただし、金属に比べれば桁違いに高い抵抗率  $\sim 10^{10} \mu\Omega \cdot \text{cm}$  を持ち、100 MHz 帯域の応用までは問題にならない場合が殆どである。

### 3. 磁性金属微粒子表面へのフェライトめっきと高周波電源コアへの応用

情報通信システムの高速化・高集積化が近年特に目覚しく進展しており、小型の高集積型電子機器に使われる高効率・超小型磁気コア材料の開発も急務である。現在磁気コアは様

々な周波数領域で用いられており、そのうち電源用コアは kHz~数十 kHz 領域で用いられていたが、近年では数 MHz~数十 MHz 領域を動作周波数とする小型の磁気コアが開発されてきた。電源用コアは大きな直流を重畳した状態で使用することから磁性材料自体が高磁束密度をもつ必要があり、かつ小型化で単位体積あたりの発熱量を低減するためにも、より低損失であることが要求される。現在、電源用コア材の軟磁性材料にはスピネルフェライトの氧化物磁性材料と鉄系の金属磁性材料とがある。NiZn フェライトと MnZn フェライトで代表されるスピネルフェライトは高電気抵抗のために高周波領域におけるコア損失は低いものの、飽和磁束密度 ( $B_s$ ) が低く、大きな直流電流による磁気飽和が容易に起こるので、大電流動作のためにはコア体積を大きくして対応するしかない。一方、純鉄 (Fe)、珪酸鉄 (Fe-Si 合金)、センダスト (Fe-Si-Al 合金) に代表される鉄系の金属磁性材料は、飽和磁束密度 ( $B_s$ ) が高く大電流を流すことができるが、低電気抵抗のために渦電流損失が高く、コア発熱が増大するために使用できない。このように、大飽和磁束密度と高抵抗という二つの特性を満たす単一材料は存在しなかった。このため、鉄系の金属磁性材料を絶縁性の樹脂に分散する圧粉コアが研究されてきた。これら圧粉コアでは磁性体粉末のまわりに非磁性体が介在するために磁気相互作用が切断されてしまい、透磁率値が低くならざるを得ず、1 MHz 以上の周波数帯域で実数の透磁率  $\mu'$  が50を超える報告例はなかった(ごく最近になってフェライト被覆した Fe-Si-Al 粒子を圧粉成型した材料の報告例<sup>(12)</sup>はある)。これより、筆者や従来共同研究者らは高抵抗磁性体であるフェライト層を被覆した磁性金属微小球を圧粉成型したコアにより MHz 帯域でも  $\mu' > 50$  の高透磁率特性と低コアロス特性を有する複合磁性コアの作製を目指すことにした。

#### (1) 超音波フェライトめっき法

図2に金属微小球表面へのフェライト層の被覆を可能とする超音波フェライトめっき法の概略図を示す。超音波励起が金属微小球を反応水溶液中で躍動し分散させながら、金属イオンを含む反応液と酸化液を一定の流量で水溶液に滴下することで球表面全体へのフェライトめっきが可能である。先述の様にフェライトめっき反応の進行は  $\text{pH}$  を下げるので、水酸化ナトリウムやアンモニア水などの注入により、溶液の  $\text{pH}$  を 6~9 となるように制御する。

ここで注意すべきは超音波励起が単なる機械的攪拌では得られないソノケミストリー効果をもたらすことである。溶液に超音波を照射するとキャビテーションにより液体中に気泡が生じるが、これらが大きく成長し、ある臨界値を超えると破壊して、ホットスポット (hot spot) と呼ばれる 5000 K, 1000 気圧以上にも達する高温・高圧の局部場を生じる<sup>(13)(14)</sup>。発生するマイクロジェット流は  $1.5 \times 10^9 \text{ m/sec}$  (毎時 400 km) の速さにも達して、固体表面を浸食し、不活性被膜をはがすので、通常では起らない化学的および物理的な反応が固体表面で起こりうる。このような超音波励起によ

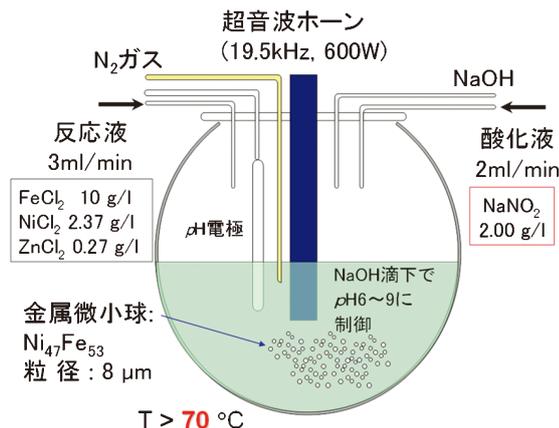


図2 超音波フェライトめっき法。(オンラインカラー)

る非常に高いポテンシャル場はフェライトめっき反応を促進する一方で、溶液中におけるフェライト微粒子や鉄系水酸化物微粒子の均一核生成を大幅に加速し、それらはフェライトめっきに寄与しないという負の側面も持ち合わせる点が要注意である。対象とする基板表面がフェライト被覆され易い場合は、本研究の様にあって超音波励起を用いずに原料液と酸化液を滴下し簡単に攪拌するのみの攪拌フェライトめっき法<sup>(15)</sup>の方が相応しい場合も少なくない。

## (2) Ni-Fe 微小球表面へのフェライトめっきと圧粉コアの磁気特性・高周波特性

本研究ではまず、図2中に示した超音波励起フェライトめっき法と各種条件により8 μmのパーマロイ金属微小球(Ni含有量47%)にNiZnフェライト層を被覆した。図3(a)に示すのがpH 6~9でフェライトめっき被覆後のNi-Fe微小球のX線回折ダイアグラムである。pHが低いpH=6では鉄の水酸化物とみられる弱いピークからなるが、pH=7以上では基板のNi-Fe以外ではスピネルフェライト由来の回折ピークのみが観察されている。図3(b)に、基板のNi-Fe球とpH=6および9でフェライト被覆した試料の表面SEM像を示すが、pH=6では水酸化物相らしきシートが表面に付着しているだけであるのに対して、pH=9ではNi-Fe微小球表面が微小なフェライト結晶子が密に生成したフェライト層で均一に被覆されていることが分かる。

Ni-Fe微小球基板そのものやフェライトめっきNi-Fe微小球をトロイダルコア状にプレス成型し、マイナーループ測定やインピーダンスアナライザを用いた高周波透磁率特性の評価を行った。図4にフェライトめっき無しのNi-Fe微小球とpH 6~9でフェライトめっき後のNi-Fe微小球をプレス成型したトロイダルコア(内径3 mm×外径8 mm×高さ~2 mm)の高周波透磁率特性をインピーダンスアナライザ(HP E4991A)で測定した結果を示す<sup>(7)</sup>。

フェライトめっき無しのNi-Fe微小球コアは40を超える実数の透磁率 $\mu'$ を示すものの、微小球間に高抵抗相が介在しないためにMHz帯域で既に渦電流損失が大きく、大きな

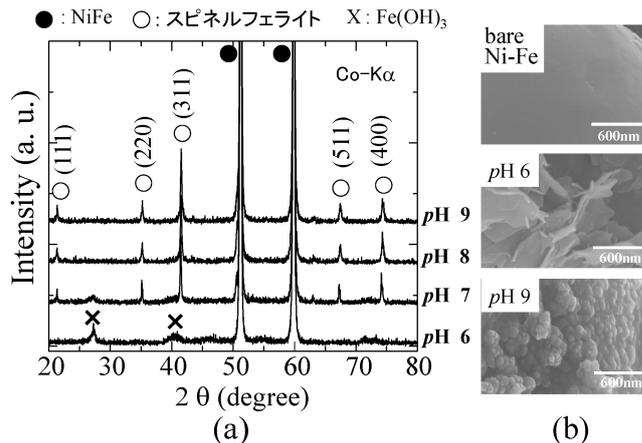


図3 pH=6~9でフェライトめっきしたNi-Fe微小球の(a) XRDダイアグラム、(b)表面SEM像。

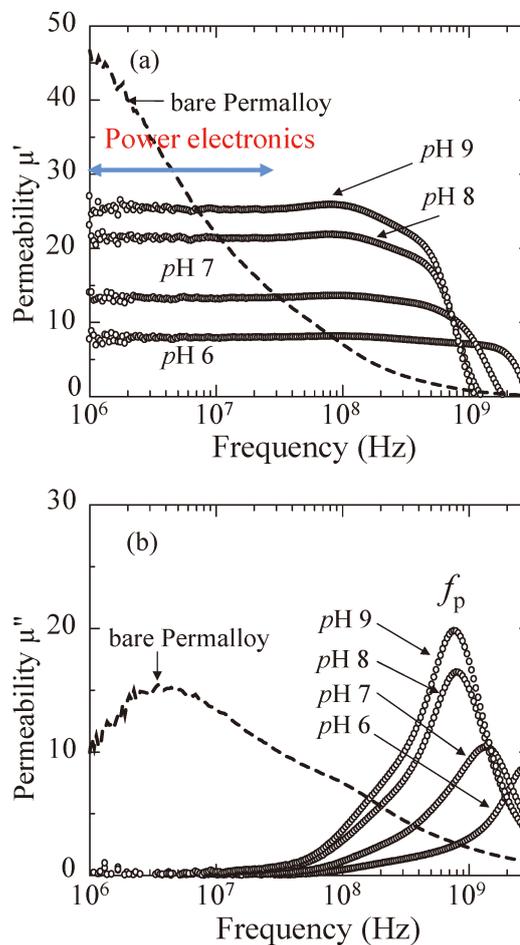
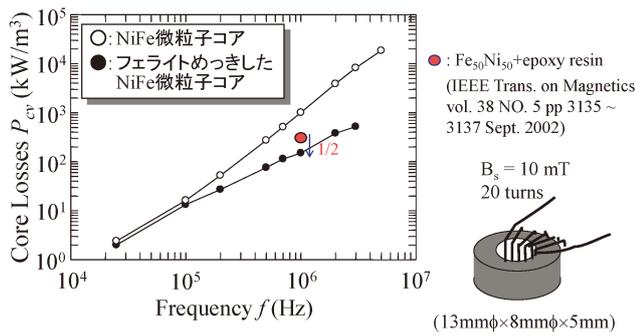


図4 pH=6~9でフェライトめっきしたNi-Fe微小球の透磁率の(a)実数成分 $\mu'$ 、(b)虚数成分 $\mu''$ <sup>(7)</sup>。(オンラインカラー)

虚数成分の透磁率 $\mu''$ を持つなど、高周波磁性コアとしては使い物にならない。これに対して、pH 9でNiZnフェライトをめっきしたNi-Fe微小球を成型してなるコアでは $\mu'$ が25程度と十分ではないものの、10 MHzを超える高周波数でも虚数成分の $\mu''$ の増加がかなり抑制されていることが分かる。



$$P_{cv}(\text{全体}) = P_h(\text{ヒステリシス}) + P_e(\text{渦電流損}) + P_r(\text{残留損})$$

図5 Ni-Fe 微小球とNiZn フェライトめっきNi-Fe 微小球をプレス成型してなるコアの高周波透コア損失特性(エポキシ樹脂被覆Ni-Fe 微小球コアとの比較含む)。(オンラインカラー)

フェライトめっき無しのNi-Fe 微小球と  $pH=9$  でフェライトめっきしたNi-Fe 微小球をプレス成型したコアに導線を20ターン巻いた上で、直流磁界により10 mTの磁束を印加した状態で測定した高周波コアロス  $P_{cv}$  の周波数依存性を図5に示す。ここでは比較としてNi-Fe 微小球周りに高抵抗で非磁性なエポキシ樹脂を被覆後にプレス成型したコアの1 MHzにおける  $P_{cv}$  値(赤丸)もプロットしている。ここでいう  $P_{cv}$  値とはヒステリシス損、渦電流損、残留損などを含むトータルのコアロスからなる。フェライトめっきしたNi-Fe 微小球のコアの  $P_{cv}$  値は1 MHzにおいて、フェライトめっきされていないNi-Fe 微小球コアに比べて約一桁も低いのみならず、高抵抗で非磁性なエポキシ樹脂で被覆されたNi-Fe 微小球の圧粉コアと比べても約半分であることが分かる。

この様にフェライトめっきしたNi-Fe 微小球の圧粉コアがは通常のエポキシ樹脂を用いた圧粉コアよりも低損失であることが分かったので、次に高周波で低損失なMnZn フェライトおよびNiZn フェライトのコアとのコアロス特性の比較を行った。この際、イオン結晶であるフェライトは金属磁性材料と比べて磁束密度  $B_m$  が低くならざるを得ないことから、磁束密度が異なるMnZn フェライトとNiZn フェライトのコア特性を比較する際に用いる測定周波数と磁束密度の積を一定とする方法にて測定し、比較を行った。測定周波数と磁束密度の積  $2500 \text{ mT} \times \text{kHz}$  一定として測定したそれぞれのコアロスの周波数特性を図6に示す。1 MHzではフェライトめっきNi-Fe コアはNiZn フェライトの約3倍、MnZn フェライトと比べると30倍程度の  $P_{cv}$  値であるものの、高抵抗なNiZn フェライトコアがMnZn コアよりも優れた低コア損失となる500 MHzを超えた周波数領域になると、フェライトめっきNi-Fe コアが最小の低コア損失特性を示す画期的な特性が得られている。

フェライトめっきNi-Fe コアの実数透磁率値  $\mu'$  は25程度と目標とする値の半分程度であったことからこれを改善するためのプロセスとしてコア成型後のアニール処理を検討し

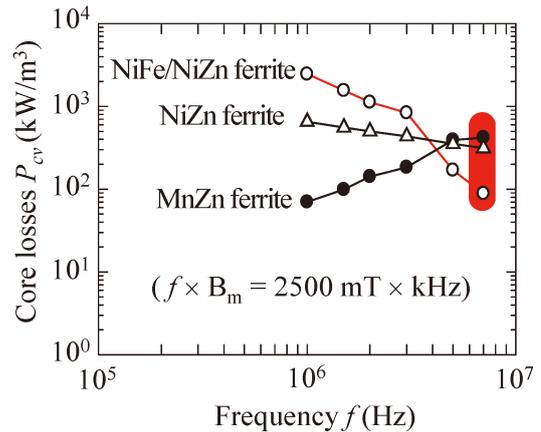


図6 MnZn フェライト、NiZn フェライト、Ni-Fe 微小球とNi-Zn フェライトめっきNi-Fe 微小球をプレス成型してなるコアの高周波透コア損失特性。(オンラインカラー)

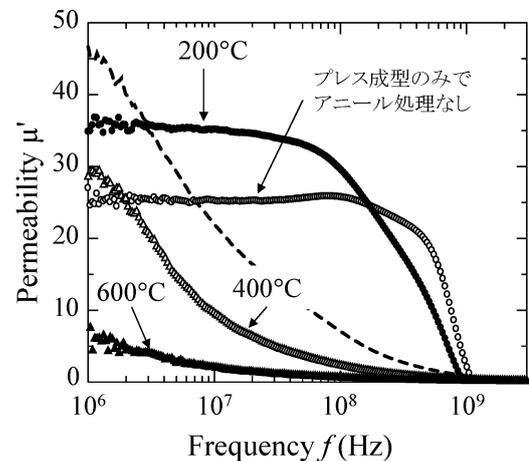


図7  $pH=9$  でフェライトめっきしたNi-Fe 微小球および200~600°Cでアニール処理後に測定した透磁率の実数成分  $\mu'$ 。

た。図7には到達温度200~600°Cで1時間の大気中アニール処理を行ったコアの透磁率特性を示す。アニール温度200°Cにおいて  $\mu'$  が35程度まで向上するものの、アニール温度が400°C、600°Cと上昇するに従って  $\mu'$  が逆に大幅に低下していた。アニール処理後のコアの断面TEM像観察や組成分析などから、比較的低温の<200°Cのアニール処理であれば、界面のフェライト層の密度が高くなることと金属微粒子へのアニール効果で透磁率の実数成分が  $\mu' = 35$  まで向上するものの、更にアニール温度が上昇すると、Ni-Fe表面のフェライト層中の酸素イオンがNi-Fe金属球内へと拡散することにより、フェライト層が高抵抗層としての役割りを小さくなることで結果として、渦電流損が増大し透磁率特性が劣化することが判明した。

### (3) Fe-Si-Al 微小球表面へのフェライトめっきと圧粉コアの磁気特性・高周波特性

Ni-Fe 微小球を基板として用いた実験より、目標とする

MHz 帯域で  $\mu' > 50$  で低損失な磁性コア特性を得るには、高温アニール処理後も金属微粒子中への酸素拡散を抑制し、フェライト層の抵抗率が維持される必要があることが分かった。そこで代表的な高透磁率磁性金属材料の一つであるセンダスト Fe-Si-Al に着目した。Fe-Si-Al 微小球は表面に存在する Si, Al とそれらの氧化物相が酸素拡散に対するバリアの役割を果たすことが期待される。しかしながら、アニール処理に対して酸素バリアとして働く Si と Al ならびにその氧化物相の存在は Fe-Si-Al 微小球表面へのフェライトめっきを著しく困難にすることが分かった。この問題は  $\text{FeCl}_2$  に加えて  $\text{FeSO}_4$  を含む原料溶液を用いることで解決できた。その理由は明確には説明できていないものの、硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  が存在する溶液の方が均一核生成も含めたフェライト生成が効率化に進み、フェライト層の被覆にプラスに働く傾向があることはこれまでも経験している。図 8 に (a) フェライトめっきなし、(b)  $\text{FeCl}_2$  を原料溶液に用いたフェライト被覆、(c)  $\text{FeCl}_2 + \text{FeSO}_4$  を原料溶液として用いた Fe-Si-Al 微粒子表面の SEM 像を示す。Ni-Fe 微小球表面をフェライトめっき出来た (b) の原料溶液では Fe-Si-Al 微小球の表面の一部しかフェライト層が被覆していないにも拘わらず、硫酸鉄も含む (c) であればフェライト層が Fe-Si-Al 微小球表面を完全に被覆できていることが分かる。

次に、図 9 には図 8 (c) で示した  $\text{FeCl}_2 + \text{FeSO}_4$  を原料溶液に用いてフェライトめっきした Fe-Si-Al 微小球の圧粉成型コア試料ならびに圧粉成型後に 200~600°C にて大気中で 1 時間アニール処理したコア試料の高周波透磁率特性の (a) 実数成分  $\mu'$  および (b) 虚数成分  $\mu''$  を示す。600°C とかなりの高温でのアニール処理にも拘らず、透磁率実数成分  $\mu'$  がアニール温度と共に上昇し、600°C でアニールした試料では 10 MHz まで  $\mu' = 53$  となっている上に 10 MHz でも  $\mu'' < 10$  と十分に低い値となっている。これは高周波用電源コアとして画期的な透磁率特性が得られたことを示している。

この 600°C でアニール処理したコア試料の高い実数の透磁率  $\mu'$  が得られた理由としては、Fe-Si-Al 相表面における Si や Al 酸化物相の存在が界面における酸素イオン拡散を防いだのみならず、図 10 の XRD ダイアグラムに見られる様に Fe-Si-Al 微小球内において、 $\text{D0}_3$  規則相が構成された上で結晶磁気異方性  $K$  と磁歪定数  $\lambda$  が共に小さくなったことが

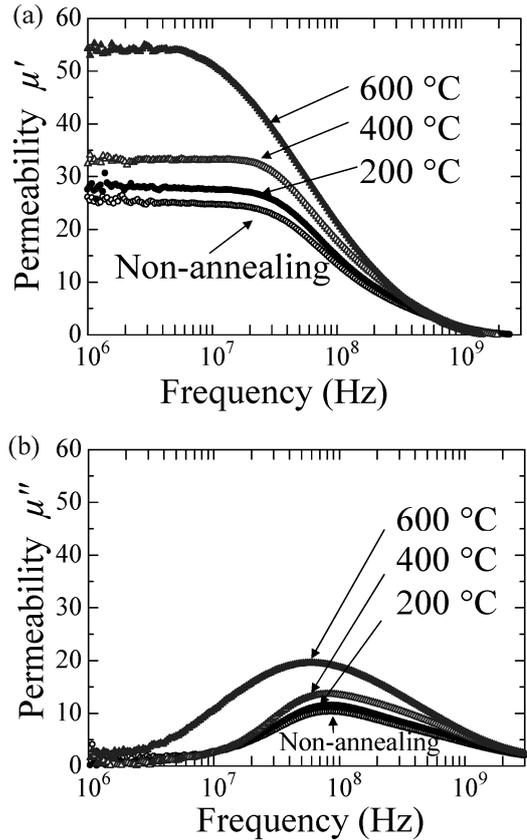


図 9 フェライト被覆センダスト微小球のプレス成型コアの各熱処理後の透磁率周波数特性 (a) 実数成分, (b) 虚数成分。

要因であると考えられた<sup>(16)</sup>。このようにフェライト層で被覆された磁性金属微粒子をプレス成型してなるコアが MHz 帯域以上において優れた高周波透磁率特性を示すには、アニール処理でフェライト層からの酸素イオン脱離が起きない様に高抵抗フェライト層自体が変性しないプロセス条件であることはもとより、そのプロセスがコア中の体積の多くを占める磁性金属微粒子の高周波透磁率特性の改善に資するものであることが重要であると示唆している。

フェライトめっきを發明された東京工業大学名誉教授の阿部正紀先生からは、私が研究室助手となった際に、プロセス

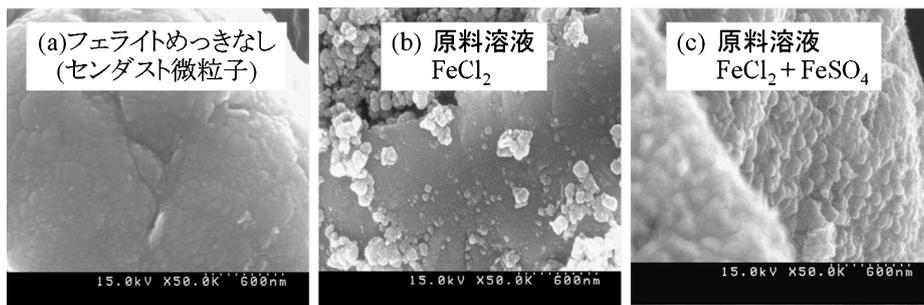


図 8 各フェライトめっき条件の Fe-Si-Al 微粒子の SEM 像 (a) フェライトめっき無し, (b) 原料溶液が  $\text{FeCl}_2$ , (c) 原料溶液が  $\text{FeCl}_2 + \text{FeSO}_4$  でフェライトめっき。

