

10 MHz 対応高抵抗高透磁率 MnZn フェライト

High Resistivity High Initial Permeability Mn-Zn Ferrite Applied for 10 MHz Range

吉田 裕史 YOSHIDA Hirofumi JFE ケミカル ケミカル研究所 磁性材開発センター 主任研究員 (参事)
岡崎由紀子 OKAZAKI Yukiko JFE ケミカル ケミカル研究所 磁性材開発センター長 (部長)

要旨

JFE グループは 10 MHz まで高い初透磁率 μ_i を保つ MnZn フェライトを開発した。従来品と異なり、量論比より Fe が不足した組成を選択することにより比抵抗を高め、かつ 300 kHz 以上での比誘電率を減少させて渦電流損失を抑制することで、10 MHz まで μ_i を保持することが可能となった。さらに、主組成の一部を CoO と置換し、室温付近の結晶磁気異方性定数 K_1 を 0 にすることで磁場劣化現象を解消した。本技術を用いて製品化された「MR04」材は、高い μ_i 、優れた μ_i の高周波特性、高いキュリー温度および飽和磁束密度を併せ持つ、車載用ノイズフィルタの磁心として有望な軟磁性材料である。

Abstract:

JFE Group has successfully developed MnZn ferrite with maintaining high permeability μ_i up to 10 MHz range. The non-conventional choice of the composition, which uses less amount of Fe than the stoichiometric ratio, enabled it to keep its μ_i up to 10 MHz range by suppressing eddy current loss realized by higher resistivity and lower permittivity above 300 kHz. Furthermore, JFE Group has succeeded in preventing magnetic deterioration by substituting part of major component with CoO which can compensate positive and negative magnetocrystalline anisotropy constant K_1 to 0, near room temperature. The new material "MR04" has higher μ_i , better high frequency characteristics of μ_i , higher Curie temperature and magnetic flux density. It is a promising soft magnetic material for magnetic cores of noise filters for automobile applications.

1. はじめに

近年、スイッチング電源に用いられるパワー半導体は、従来の Si から高出力高周波対応の SiC もしくは GaN 等への置き換えが進んでおり、電子部品の駆動周波数は上昇の一途をたどっている。これに伴い発生するノイズも高周波化しており、高周波ノイズを除去できるフィルタへの要求が高まっている。このノイズフィルタには金属粉末コアやフェライトコアが磁心として用いられる。同用途の磁心材質に求められる特性は、幅広い周波数領域において高い初透磁率（以下 μ_i ）を有することである。

JFE ケミカルのグループ会社である JFE フェライトでは、種々の高透磁率 MnZn フェライトを商品化しており¹⁾、従来の高透磁率材料の中では MA055 材が、最も高い周波数領域まで μ_i を維持可能である。しかしこの MA055 も、1 MHz を超えた領域で急激に μ_i が減衰する。そのため、かねてから 10 MHz まで μ_i を保持できる MnZn フェライトに対する要望が寄せられていた。

なお、MnZn フェライトの組成は化学式で $Mn_aZn_bFe_{2+c}O_{4+d}$ ($a+b+c=1$) と表した時、量論組成では $c=0$ 、すなわち Fe の構成数が 2 となる。これに対し、過去に製品化された MnZn フェライトは全て c が正の値、すなわち Fe の構成数が 2 以上となっていた。本稿では c が正の値で表される組成の MnZn フェライトを以降「従来組成」と表す。また反対に c が負の値を示し Fe の構成数が 2 未満の際には、量論組成より Fe が不足することから、「Fe 不足組成」と表す。

10 MHz 対応の MnZn フェライトは、従来組成で開発が進められていたが、実現していない。その原因は、従来組成の MnZn フェライトが有する高い比誘電率（以下 ϵ_r ）にある。シミュレーション結果から、 μ_i の周波数特性改善のためには、高い比抵抗（以下 ρ ）および低 ϵ_r を同時に満たすことが求められる^{2,3)}。このうち高 ρ については、 $CaCO_3$ 、 SiO_2 等の粒界偏析添加物を加え、粒界を高抵抗化することにより比較的容易に実現できる^{4,5)}。しかし、この操作は同時に ϵ_r の上昇を招くため、 μ_i の周波数特性の大幅な改良は困難であった。

一方、Fe 不足組成の MnZn フェライトは、高い ρ を有することが知られており⁶⁾、併せて低 ϵ_r も同時に実現できるこ

とも報告されている⁷⁻⁹⁾。著者らは Fe 不足組成の MnZn フェライト高透磁率材に関し調査を進め、10 MHz まで μ_i を保持する MnZn フェライトを得た。しかし、大きな磁界を印加した後に μ_i が大きく低下する、いわゆる磁場劣化現象の出現という問題が判明した。

本報では、まず Fe 不足組成の選択による μ_i 周波数特性の改善効果について述べる。次に Fe 不足組成選択により顕在化した、磁場劣化現象の出現原因および抑制策を示す。最後に、得られた材質の諸特性について紹介する。

2. 実験方法

2.1 供試材

主成分である Fe_2O_3 、 Mn_3O_4 、 ZnO 、および CoO を秤量し、混合、仮焼した。得られた仮焼粉に CaCO_3 、 SiO_2 を添加し、粉砕した後、ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液を加え造粒した。この造粒粉をプレス機と金型を用い、約 100 MPa の圧力で圧縮成形した後、電気炉を用いて雰囲気制御下で焼成し、寸法が外径 31 mm、内径 19 mm、高さ 7 mm のトロイダルコアを作製した。

開発材と特性を比較するために、従来組成 MnZn フェライトおよび Ni-Zn フェライトの同形状の試料を作製した。従来組成 MnZn フェライトには JFE フェライト製の MA055 の実機製造品を、また Ni-Zn フェライトには、組成が $\text{Ni}_{0.51}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$ である試作品を用いた。

2.2 評価方法

初透磁率 μ_i は、焼成したコアに直径 0.40 mm の銅線を 10 ターン巻き測定した。JIS C 2561 に基づき、1 kHz~1 MHz までは、LCR メーター (ヒューレット・パッカード社:現キーサイト社製 4284A) を用い、測定したインダクタンス (以下 L_s) から算出した。1 MHz~40 MHz については、インピーダンスアナライザ (同社製 4194A) を用い、測定した複素インピーダンス (以下 Z) と位相角 (以下 θ) から算出した。飽和磁束密度 (以下 B_m)、残留磁束密度 (以下 B_r) については、コアに直径 0.60 mm の銅線を 1 次側 (励磁側) に 20 ターン、2 次側 (測定側) には 40 ターン巻線し、B-H トレーサ (理研電子社: BHS-40) を用いて測定した。直流電流により励磁し、印加した磁界の強度は 1200 A/m であった。直流比抵抗は JIS C 2561 に記載の 4 端子法で、表面抵抗は JIS C 2141 に準拠して測定した。また、主成分組成、各構成イオンの含有量は全て滴定法により定量した。材料の ϵ_r は JIS R 1627 に準拠した手法で、ネットワークアナライザ (ヒューレット・パッカード社: 現キーサイト社製 4285A) を用い測定した。

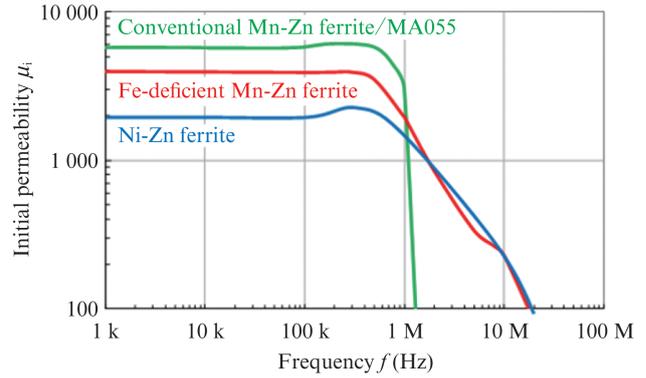


図 1 μ_i の周波数特性の比較

Fig. 1 Comparison of initial permeability vs frequency

表 1 高透磁率 MnZn フェライトの諸特性の比較

Table 1 Comparison of magnetic properties of high- μ_i MnZn ferrite

	μ_i @10 kHz 23°C	f_r (MHz)	Fe^{2+} (mass%)	ρ (Ωcm)
Conventional MnZn ferrite	5 500~15 000	0.1~2	$\approx 1\sim 2$	$\sim 10^2$
Fe-deficient MnZn ferrite	1 300~2 200	~ 10	≈ 0	$\sim 10^6$

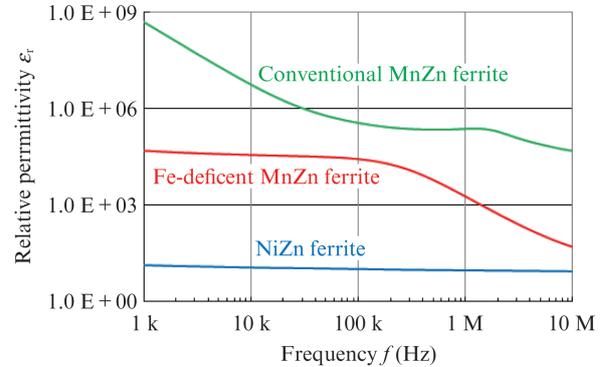


図 2 比誘電率の周波数特性の比較

Fig. 2 Comparison of permittivity vs frequency

3. 結果と考察

3.1 Fe 不足組成 MnZn フェライト試作材の諸特性

$\text{Mn}_{0.62}\text{Zn}_{0.40}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_{3.99}$ と表される、Fe 不足組成で作製した MnZn フェライト試作材 (以下、試作材 A とする) の μ_i の周波数特性を 図 1 に示す。 μ_i の減衰周波数 (以下 f_r) を比較すると、従来組成 MnZn フェライトである MA055 では μ_i が 1 MHz 近傍で減衰するのに対し、Fe 不足組成では、NiZn フェライトと同様に 10 MHz 領域まで μ_i を維持している。

諸特性の比較を表 1 に示す。従来組成では Fe^{2+} イオン含

表 2 直流磁化特性の比較

Table 2 Comparison of DC magnetization properties

	B_m (mT)	B_r (mT)	B_r/B_m	H_c (A/m)
Conventional MnZn ferrite	430	70	0.16	5
Fe-deficient MnZn ferrite	390	270	0.70	15

有量が 1~2 mass% であるのに対し、Fe 不足組成を選択することでほぼ 0 mass% に減少している。フェライト中の Fe^{2+} イオンの存在は、 Fe^{3+} イオンとの電子ホッピングを起こすことで比抵抗を低下させることが知られている¹⁰⁾。試作材 A ではこの Fe^{2+} イオンが減少したことで、 ρ の増大を実現している。 μ_i の高周波特性改善のもう 1 つの支配因子である ϵ_r の周波数特性を、他の材質と比較して図 2 に示す。試作材 A は 300 kHz 以上で ϵ_r が急激に低下している。このため高周波領域における μ_i 減衰の主要因である渦電流損失を抑制でき、その結果 μ_i の周波数特性が大きく改善され、10 MHz まで μ_i を保持できたと考えられる。

以上のように、Fe 不足組成を選択することで ρ の上昇、 ϵ_r の低下を同時に実現でき、 μ_i を 10 MHz まで維持できることが分かった。

3.2 飽和磁化特性と磁場劣化現象の出現

従来組成 MnZn フェライトと試作材 A の直流磁化特性を表 2 に示す。試作材 A は、従来組成と比較して、残留磁化 B_r および角形比 (B_r/B_m) が約 4 倍と大きい。従来組成と試作材 A の $B-H$ ヒステリシスループの第一象限を抜き出し、図 3 に比較して示す。初磁化曲線の立ち上がりの傾きに相当する μ_i は図 3 内に点線で示し、磁化残留状態の磁化曲線は模式的に破線で示した。初磁化曲線と磁化残留状態での磁化曲線の差異に着目すると、角形比が小さい従来組成の

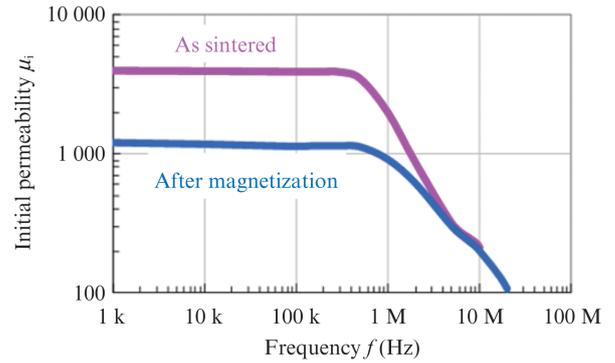


図 4 Fe 不足組成 MnZn フェライトの磁化前後の μ_i の変化

Fig. 4 Initial permeability of Fe-deficient MnZn ferrite before and after magnetization

MA055 では、初磁化曲線と磁化残留状態での曲線の立ち上がりの傾きにはほぼ差異がない。このため磁化残留状態と消磁状態の μ_i に大きな差異はない。一方、角形比が大きい試作材 A では、磁化残留状態での磁化曲線の傾きは、初磁化曲線と比べ大幅に低下する。このため、大きな磁場で磁化された後に、 μ_i の値が低下する。これが磁場劣化と呼ばれる現象である。

試作材 A の初磁化状態と 1 200 A/m の磁場印加による磁気飽和後の磁化残留状態での μ_i の周波数特性の比較を図 4 に示す。1 kHz の μ_i の値を見ると、初磁化状態での μ_i が 4 000 程度なのに対し、磁化残留状態では約 1 200 と、約 70% も劣化している。

試作材の主用途であるノイズフィルタが実装された状態を想定すると、ノイズフィルタには大きなパルス電流やサージ電流が流れる可能性がある。その際、フィルタ内のコアには大きな磁場が印加され、電流が通過した後も磁化が残留した状態になる。磁化後もフィルタとして設計どおりの働きを保つために、材質には磁化残留状態でも消磁状態とほぼ同等の μ_i を保つことが要求される。したがって、実用材料

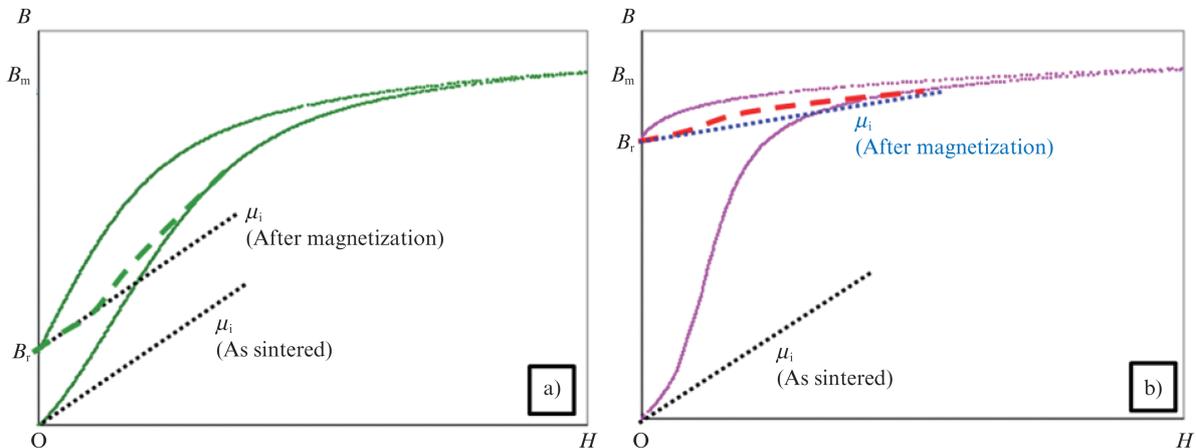


図 3 $B-H$ ヒステリシスループの第 1 象限の比較 a) 従来組成 b) Fe 不足組成

Fig. 3 Comparison of $B-H$ hysteresis loops a) conventional composition b) Fe-deficient composition

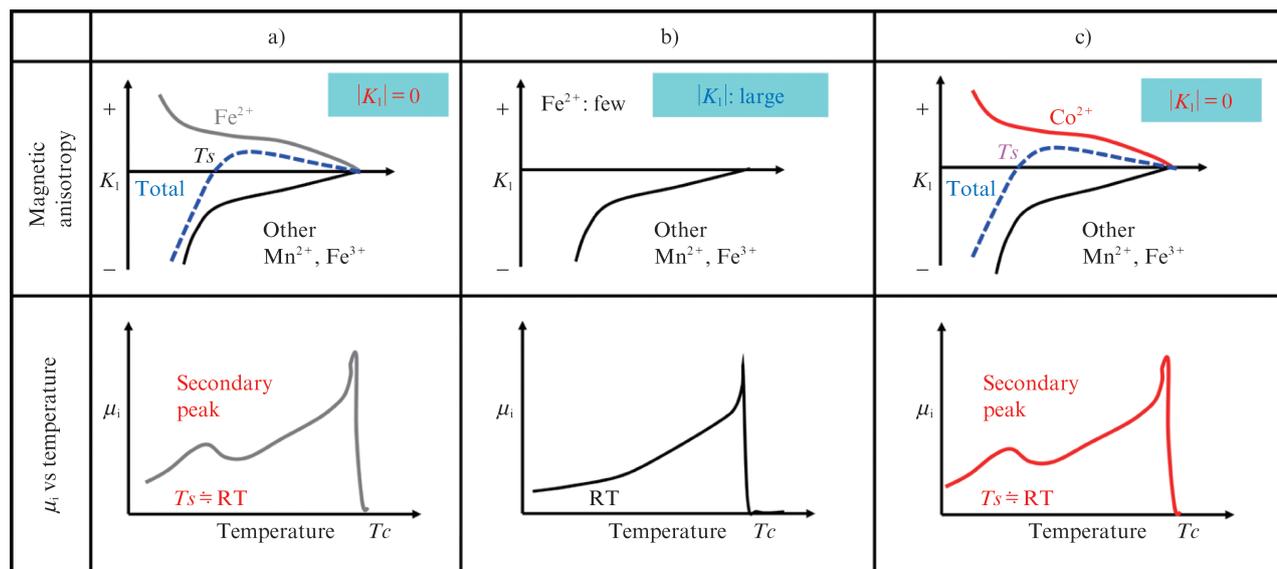


図5 結晶磁気異方性および μ_i の温度特性の模式図
a) 従来組成 b) Fe不足組成 c) CoO置換したFe不足組成

Fig. 5 Schematic diagrams of temperature dependence of magnetic anisotropy and initial permeability
a) conventional composition, b) Fe-deficient composition, c) Fe-deficient composition with CoO substitution

として製品化するためには、従来組成と同等まで角形比の値を低減する必要がある。

3.3 CoO置換による結晶磁気異方性の制御

一般的に強磁性体の $B-H$ ヒステリシスループは、硬磁性体では面積および角形比が大きく、反対に軟磁性体ではともに小さい¹¹⁾。Fe不足組成MnZnフェライトは軟磁気特性が求められるにもかかわらず、前節で述べたとおり硬磁性的な特性を示している。磁気特性の硬軟を分ける相違点は材料の磁気異方性であることから、これに着目し改善を試みた。

従来組成材とFe不足組成材の結晶磁気異方性と μ_i の温度依存性の模式図を図5に示す。図5a)に示したとおり、従来組成材が含有する金属イオンの中では、 Fe^{2+} のみが正、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} は負の結晶磁気異方性定数(以下 K_1)を有する。MnZnフェライト全体の結晶磁気異方性の総和は図内の点線のように表わされ、 $|K_1|=0$ となる温度が存在する¹²⁾。

ここで μ_i は K_1 の関数として(1)式のように表される¹³⁾。

$$\mu_i \propto \frac{Ms^2}{|aK_1 + b\lambda\sigma|} \dots\dots\dots (1)$$

(M_s : 飽和磁化, λ : 磁歪定数, σ : 応力, a, b は定数)

$|K_1|=0$ となる温度で μ_i は極大となる。この極大はセカンダリピークと呼ばれ、MA055を含む高透磁率材では、より高い μ_i を得るために、室温付近にセカンダリピークが出現するよう、組成の設計および焼成条件が調整されている³⁾。必然的に室温付近では $|K_1|$ 、角形比ともに小さいことから磁場劣化は出現しない。

一方、表1あるいは図5b)に示したとおり、Fe不足組成の試作材は、従来組成と異なり K_1 の値が正の Fe^{2+} イオンをほとんど含有しない。このことから、 K_1 の値が負の成分要素のみによって構成され、室温付近での $|K_1|$ が大きくなるため角形比が大きいと推測される。 $|K_1|=0$ となる点が室温付近に存在しないことは、図5b)に示した μ_i の温度特性にセカンダリピークが存在しないことから裏付けられる。

室温付近での $|K_1|$ を低下させ、かつ試作材の良好な周波数特性を維持するためには、 Fe^{2+} イオン以外の正の K_1 を持つ成分を加える必要がある。

ここで着目されたのが、正の K_1 を有する Co^{2+} イオンである。当社では過去に、 Co^{2+} イオンの添加により K_1 を制御した、広温度範囲で鉄損の低いMnZnフェライトを開発し、MBT1材と名付けJFEフェライトで製品化した¹²⁾。

そこで本開発材でも、同様に組成の一部をCoOで置換し K_1 を制御することにより、図5c)に例示したように室温付近での $|K_1|=0$ の実現を目指した。また $|K_1|=0$ が実現できれば、図5a)と同様に μ_i の温度特性にセカンダリピークの出現が予測された。

3.4 CoO置換による磁場劣化抑制効果

CoO置換していないFe不足組成の試作材A、および主組成の1.7 mol%をCoOで置換した試作材(以下、試作材Bとする)の $B-H$ ヒステリシスループを比較して図6に示す。図6b)に示したとおり、CoO置換により B_r が低減し、従来組成MnZnフェライトと同様の軟磁性的な形状のループが得られた。試作材Bの μ_i の温度特性を図7に示す。CoO置換に伴いセカンダリピークが出現しており、従来組成と同

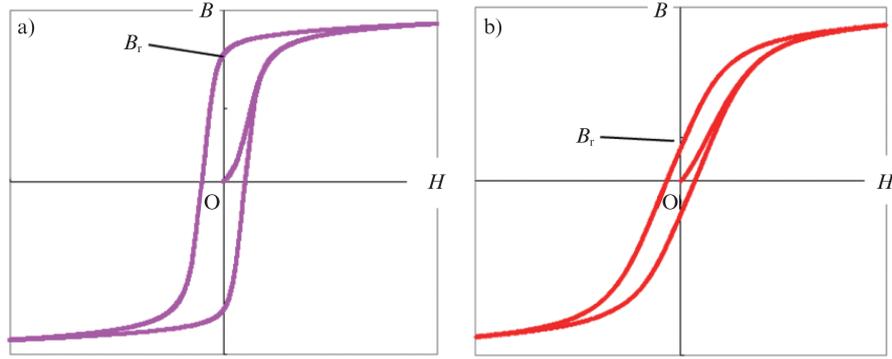


図6 CoO 置換前後の B - H ヒステリシスループ a) Co 置換無しの Fe 不足組成 b) Co 置換した Fe 不足組成
Fig. 6 B - H hysteresis loops of Fe-deficient MnZn ferrite: a) without CoO substitution, b) with CoO substitution

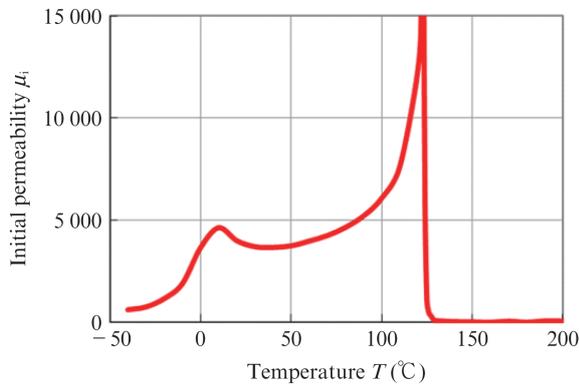


図7 CoO 置換した Fe 不足組成の μ_i の温度特性

Fig. 7 Temperature dependence of initial permeability of Fe-deficient composition with CoO substitution

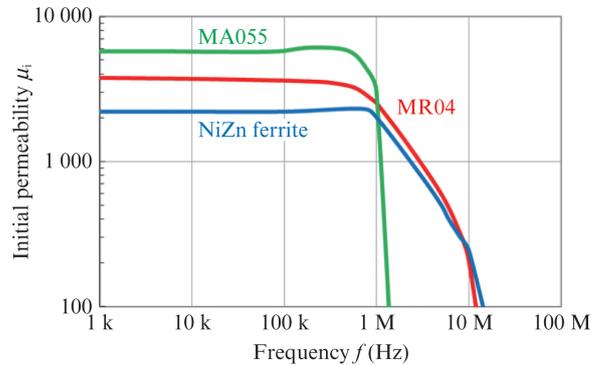


図8 MR04 材と比較材の μ_i の周波数特性

Fig. 8 Frequency dependence of initial permeability of MR04 and conventional materials

表3 CoO 置換した Fe 不足組成 MnZn フェライト試作材の角形比および磁場劣化比^{*)}の比較

Table 3 B_r/B_m and magnetic deterioration ratio^{*)}, compared Fe-deficient MnZn ferrite with and without CoO substitution

	B_r/B_m	Magnetic deterioration ratio ^{*)}
Without CoO substitution	0.70	0.70
With CoO substitution	0.23	0.02

* 1.2 kA/m 印可前に対する、印可後の μ_i (1 kHz, 23°C) の低下率

* Decline of μ_i after 1.2 kA/m magnetization per before magnetization

様に室温付近において $|K_1|=0$ が実現したものと推察される。角形比および磁場劣化率を表3に示す。角形比の低減により磁場劣化率を大幅に抑制できている。

以上のとおり、組成の一部を CoO で置換することにより、室温付近で正負の結晶磁気異方性を相殺させ角形比を低減することで、磁場劣化を抑制できることが明らかになった。

表4 MR04 と比較材の磁気特性

Table 4 Magnetic properties of MR04 and high- μ_i conventional materials

		μ_i @10 kHz, 23°C	f_r (MHz)	T_c (°C)	B_m (mT)
MR04	Developed	3 800	~10	120	380
MA055	Conventional	5 500	~2	140	430
NiZn	Conventional	2 000	~10	110	270

3.5 本開発材 (MR04) の磁気特性

本開発材は、JFE フェライトで量産に向けた課題を解決し、「MR04」という名称で製品化されている。MR04 と従来の MnZn フェライト MA055 および NiZn フェライトの μ_i の周波数特性を比較して図8に示す。MR04 は磁場劣化抑制のための CoO 置換後も 10 MHz まで μ_i を維持している。MR04 を従来の MnZn フェライトと比較すると 1 MHz 以上の μ_i が優位である。NiZn フェライトと比較すると kHz 領域において μ_i が優位である。さらに MR04 と比較材の諸特性を表4に示す。MR04 は NiZn フェライトと比較して、高いキュ

リー温度および高い飽和磁束密度を有する。以上の結果から、MR04 は部品の小型化に有利であり、かつ車載等の高温環境下でもノイズフィルタ磁心として使用可能な優れた材料と言える。

4. おわりに

Fe 不足組成に注目した高抵抗 MnZn フェライトを開発し、以下の結果が得られた。

- (1) Fe 不足組成を選択することで、10 MHz まで初透磁率 μ_i を保持する MnZn フェライトが得られた。しかし磁化残留状態での μ_i が初磁化状態の μ_i と比べ 70% 劣化する、いわゆる磁場劣化現象を示した。
- (2) この磁場劣化現象は、Fe 不足組成 MnZn フェライトが負の磁気異方性を示す金属イオンのみによって構成されることが原因であると推定された。そこで正の磁気異方性を有する CoO で一部置換することにより、10 MHz まで μ_i を維持しつつ磁場劣化の抑制に成功した。
- (3) 本開発材は、現在 MR04 という名称で、JFE フェライトで製品化されている。NiZn フェライトと比較し高 μ_i 、高いキュリー温度および高磁束密度を有することから、小型化および高温環境下での使用が可能であり、車載用ノイズフィルタの磁心に適している。

参考文献

- 1) JFE フェライト株式会社ホームページ：<http://www.jfe-frt.com/products/>
- 2) 後藤聡志，河野貴史，曾我直樹. MnZn フェライトの複素初透磁率の周波数依存性. 川崎製鉄技報. 1997, vol. 29, no. 4, p. 32-36.

- 3) Gotoh, S.; Soga, N.; Kawano, T. A New Interpretation of the Frequency Dependence of the Initial Permeability on MnZn Ferrites. J. Mag. Soc. Japan. 1998, vol. 22, no. S1, p. 280-282.
- 4) Akashi, T. Effect of the Addition of CaO and SiO₂ on the Magnetic Characteristics and Microstructures of Manganese-Zinc Ferrites (Mn_{0.68}Zn_{0.21}Fe_{2.11}O_{4+δ}). Trans. J. I. M. 1961, vol. 2, no. 3, p. 171-175.
- 5) 明石雅夫. フェライトの粒界析出物と電気抵抗 (第1報). 粉体および粉末冶金. 1961, vol. 8, no. 3, p. 101-112.
- 6) 高間栄三. 角型履歴曲線を有する Mn-Zn-Fe 系フェライト. 粉体および粉末冶金. 1965, vol. 12, no. 3, p. 102-107.
- 7) Kobayashi, O.; Yamada, O. Frequency Characteristics of TiO₂ Addition to Mn-Zn Ferrite with Fe-Poor Composition. J. Mag. Soc. Japan. 2000, vol. 24, no. 4_2, p. 715-718.
- 8) Yamada, O.; Kobayashi, O.; Ito, K.; Tomita, M. Magnetic Properties of Mn-Zn-Ti Ferrite with Fe-Poor Composition Sintered in N₂. J. Mag. Soc. Japan. 2001, vol. 25, no. 4_2, p. 947-950.
- 9) Ito, K.; Kobayashi, O.; Tomita, M. Frequency Dependence of the Initial Permeability of Mn-Zn-Ti Ferrite with Fe-Poor Composition. J. Mag. Soc. Japan. 2002, vol. 26, no. 4, p. 465-470.
- 10) 岡本祥一，近桂一郎. マグネットセラミックス. 1 版，技報堂出版，1985, 253p.
- 11) 太田恵造. 磁気工学の基礎 I. 初版，共立出版，1973, 215p.
- 12) 藤田明，後藤聡志. 広い温度範囲で鉄損の低い MnZn フェライト. 川崎製鉄技報. 2002, vol. 34, no. 3, p. 111-115.
- 13) 平賀貞太郎，奥谷克伸，尾島輝彦. フェライト. 丸善，1986, 246p.



吉田 裕史



岡崎由紀子