

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6545992号
(P6545992)

(45) 発行日 令和1年7月17日 (2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日 (2019.6.28)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 F 1/24 (2006.01) H O 1 F 1/24
 H O 1 F 17/04 (2006.01) H O 1 F 17/04 F

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-73692 (P2015-73692)	(73) 特許権者	000204284
(22) 出願日	平成27年3月31日 (2015.3.31)		太陽誘電株式会社
(65) 公開番号	特開2016-195152 (P2016-195152A)		東京都中央区京橋二丁目7番19号
(43) 公開日	平成28年11月17日 (2016.11.17)	(74) 代理人	100119378
審査請求日	平成30年3月27日 (2018.3.27)		弁理士 栗原 弘幸
		(72) 発明者	龍 稜
			東京都台東区上野6丁目16番20号 太
			陽誘電株式会社内
		(72) 発明者	竹岡 伸介
			東京都台東区上野6丁目16番20号 太
			陽誘電株式会社内
		(72) 発明者	織茂 洋子
			東京都台東区上野6丁目16番20号 太
			陽誘電株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性体及びそれを含む電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

F e 並びに元素 L 及び元素 M (但し、元素 L は S i 又は Z r であり、元素 M は S i 、 Z r 以外の F e より酸化し易い金属元素である。)を含む軟磁性合金粒子と、前記軟磁性合金粒子の一部が酸化してなる酸化膜と、を備え、隣接する軟磁性合金粒子どうしの結合の少なくとも一部は前記酸化膜を介しており、前記酸化膜は内膜と内膜より外側に位置する外膜とを有し、内膜は元素 M より元素 L を多く含み、外膜は元素 L より元素 M を多く含み、前記内膜の厚さが 5 n m から 5 0 n m の範囲であり、前記外膜の厚さが 1 0 0 n m から 1 5 0 n m である、磁性体。

【請求項 2】

請求項 1 記載の磁性体を含有する磁心を備える電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はコイル・インダクタ等の電子部品において主に磁心として用いることができる磁性体、及びそれを含む電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

インダクタ、チョークコイル、トランス等といった電子部品(所謂、コイル部品・インダクタンス部品)は、磁心としての磁性体と、前記磁性体の内部または表面に形成された

コイルとを有している。磁性体の材料としてNi - Cu - Zn系フェライト等のフェライトが一般に用いられている。

【0003】

近年、この種の電子部品には大電流化（定格電流の高値化を意味する）が求められており、該要求を満足するために、磁性体の材料を従前のフェライトから金属系の材料に切り替えることが検討されている。金属系の材料としてはFe - Cr - Si合金やFe - Al - Si合金があり、材料自体の飽和磁束密度がフェライトに比べて高い。その反面、材料自体の体積抵抗率が従前のフェライトに比べて格段に低い。

【0004】

特許文献1には、Fe - Cr - Al系合金粉を軟磁性材料粉として用いる圧粉磁心及びその製造方法が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第5626672号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

電子部品における昨今の小型化、高性能化の要求によれば、飽和特性を確保するためにFeの比率を高めた際にも高い絶縁抵抗が維持されることが望まれる。本発明はかかる磁性体の提供を課題とする。さらに、本発明は前記磁性体を含む電子部品の提供も課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らが鋭意検討した結果、以下のような本発明を完成した。

本発明によれば、Fe並びに元素L及び元素M（但し、元素LはSi又はZrであり、元素MはSi、Zr以外のFeより酸化し易い金属元素である。）を含む軟磁性合金粒子と、前記軟磁性合金粒子の一部が酸化してなる酸化膜と、を備え、隣接する軟磁性合金粒子どうしの結合の少なくとも一部は前記酸化膜を介しており、前記酸化膜は内膜と内膜より外側に位置する外膜とを有し、内膜は元素Mより元素Lを多く含み、外膜は元素Lより元素Mを多く含む、磁性体が提供される。

30

このような磁性体を含む磁心を備える電子部品もまた本発明の一実施態様である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、内膜と外膜という少なくとも二種類の酸化膜を備えることにより高い絶縁性が得られる。この二種類の酸化膜に含まれるFeの比率が相対的に少ない場合には酸化膜の厚さを薄くでき高充填が期待される。上記元素MがCr又はAlである場合には、さらに、耐湿試験におけるインダクタンス特性及び抵抗値の変化が少なくなる。この磁性体を用いることで、小型で、環境に影響されない電子部品を作ることができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0009】

【図1】本発明の磁性体における酸化膜の微細構造を模式的に表す断面図である。

【図2】3点曲げ破断応力の測定の模式的な説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

図面を適宜参照しながら本発明を詳述する。但し、本発明は図示された態様に限定されるわけではなく、また、図面においては発明の特徴的な部分を強調して表現することがあるので、図面各部において縮尺の正確性は必ずしも担保されていない。

【0011】

図1は本発明の磁性体における酸化膜の微細構造を模式的に表す断面図である。本発明

50

において、磁性体は、全体としては、もともとは独立していた多数の軟磁性合金粒子 11 同士が結合してなる集合体として把握される。磁性体は、多数の軟磁性合金粒子 11 からなる圧粉体であるということもできる。図 1 には 2 つの軟磁性合金粒子 11 の界面付近が拡大して描写されている。少なくとも一部の軟磁性合金粒子 11 にはその周囲の少なくとも一部、好ましくは概ね全体にわたって酸化膜 12 a、12 b が形成されていて、この酸化膜 12 a、12 b により磁性体の絶縁性が確保される。隣接する軟磁性合金粒子 11 同士は、主として、それぞれの軟磁性合金粒子 11 の周囲にある酸化膜 12 a、12 b を介して結合し、結果として、一定の形状を有する磁性体が構成される。本発明によれば、部分的には、隣接する軟磁性合金粒子 11 が、金属部分どうしで結合していてもよい。従来の磁性体においては、硬化した有機樹脂のマトリクス中に磁性粒子又は数個程度の磁性粒子の結合体が分散しているものや、硬化したガラス成分のマトリクス中に磁性粒子又は数個程度の磁性粒子の結合体が分散しているものが用いられていた。本発明では、有機樹脂からなるマトリクスもガラス成分からなるマトリクスも、実質的に存在しないことが好ましい。

10

【0012】

個々の軟磁性合金粒子 11 は、少なくとも鉄 (Fe) と鉄より酸化しやすい 2 種の元素 (本発明では L 及び M と記載する。) とを少なくとも含む合金である。元素 L と元素 M とは相異なり、いずれも、金属元素又は Si である。元素 L 及び M が金属元素である場合は、典型的には、Cr (クロム)、Al (アルミニウム)、Zr (ジルコニウム)、Ti (チタン) などが挙げられ、好ましくは、Cr または Al である。本発明の磁性体には Si 又は Zr を含むことが好ましい。相異なる 2 種の金属元素又は Si を元素 M 及び元素 L に対応させる考え方は後述する。

20

【0013】

磁性体全体において、Fe の含有率は好ましくは 92.5 ~ 96 wt % である。前記範囲である場合に高い体積抵抗率が確保される。磁性体全体において、元素 L の含有率は好ましくは 1.5 ~ 3 wt % である。磁性体全体において、元素 M の含有率は好ましくは 2 ~ 4.5 wt % である。磁性体全体の組成については、プラズマ発光分析で算出することができる。

【0014】

Fe および元素 L 及び M 以外に含まれていてもよい元素としては Mn (マンガン)、Co (コバルト)、Ni (ニッケル)、Cu (銅)、P (リン)、C (炭素) などが挙げられる。

30

【0015】

磁性体を構成する個々の軟磁性合金粒子 11 の少なくとも一部には、その周囲の少なくとも一部に酸化膜 12 a、12 b が形成されている。酸化膜 12 a、12 b は磁性体を形成する前の原料粒子の段階で形成されていてもよいし、原料粒子の段階では酸化膜が存在しないか極めて少なく成形過程において酸化膜を生成させてもよい。成形前の軟磁性合金粒子 11 に熱処理を施して磁性体を得るときに、軟磁性合金粒子 11 の表面部分が酸化して酸化膜 12 a、12 b が生成し、その生成した酸化膜 12 a、12 b を介して複数の軟磁性合金粒子 11 が結合することが好ましい。酸化膜 12 a、12 b の存在は、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による 10000 倍程度の撮影像においてコントラスト (明度) の違いとして認識することができる。また、酸化膜 12 b の存在は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による 10000 倍程度の撮影像においてコントラスト (明度) の違いとしても認識することができる。酸化膜 12 a、12 b の存在により磁性体全体としての絶縁性が担保される。

40

【0016】

図示されるように、酸化膜は少なくとも二層を有し、軟磁性合金粒子 11 により近い層 (すなわち内側) を内膜 12 a と呼ぶ。内膜 12 a より外側に位置する酸化膜を外膜 12 b と呼ぶ。本発明では、内膜 12 a は元素 M より元素 L を多く含む。逆に、外膜 12 b は元素 L より元素 M を多く含む。ここで、元素 L は Si 又は Zr であり、元素 M は Si でも

50

なく、Zrでもない、Feより酸化し易い金属元素である。

【0017】

上述のような内膜12a及び外膜12bを有することにより、絶縁性が高く、しかも機械的強度の強い磁性体を得ることができる。

【0018】

元素LがSi又はZrであることにより、元素Lを高比率で含む内膜12aを薄くすることができ、充填率を高くすることができる。また、外膜12bを合わせ持つことで耐湿試験において、インダクタンス特性及び抵抗値が変化しにくくなる。

【0019】

内膜12aが薄すぎると膜としての連続性が無くなり、軟磁性合金粒子11の表面を覆うことができず、絶縁性が弱くなり、内膜12aが厚すぎると透磁率が低くなる。一方、外膜12bが薄すぎると機械的強度が弱くなり、外膜12bが厚すぎると透磁率が低くなる。好ましくは、外膜12bの厚さは内膜12aの厚さより厚くすることで、機械的強度と絶縁性を両立させることができる。

【0020】

酸化膜12a、12bを得るためには、磁性体を得るための原料粒子にFeの酸化物がなるべく少なく含まれるかFeの酸化物を極力含まれないようにして、磁性体を得る過程において加熱処理などにより合金の表面部分を酸化させることなどが挙げられる。このような処理により、Feよりも酸化しやすい金属元素M又はSiが選択的に酸化されて、結果として、酸化膜12a、12bにおけるFeに対する元素L及び元素M及び元素の重量比が、軟磁性合金粒子11におけるFeに対する元素L及び元素Mの重量比よりも相対的に大きくなりやすい。

【0021】

磁性体において軟磁性合金粒子11どうしは主として酸化膜12a、12bを介して結合する。酸化膜12a、12bを介する結合部22の存在は、例えば、約5000倍に拡大したSEM観察像などから視認することができる。酸化膜12a、12bを介する結合部の存在により、機械的強度と絶縁性の向上が図られる。磁性体全体にわたり、隣接する軟磁性合金粒子11が有する酸化膜12a、12bを介して結合していることが好ましいが、一部でも結合していれば、相応の機械的強度と絶縁性の向上が図られ、そのような形態も本発明の一態様であるといえる。また、部分的には、酸化膜12a、12bを介さずに、軟磁性合金粒子11どうしの結合が存在していてもよい。さらに、隣接する軟磁性合金粒子11が、酸化膜12a、12bを介する結合部も、軟磁性合金粒子11どうしの結合部もいずれも存在せず単に物理的に接触又は接近するに過ぎない形態を部分的に有していてもよい。さらに、磁性体は部分的に空隙を有していてもよい。

【0022】

更に、酸化膜12a、12bの厚みについては、以下の方法により評価できる。

【0023】

酸化膜の分析方法

(1) コアの中心を通るように走査型電子顕微鏡(SEM)用の断面試料を作製する。

【0024】

(2) SEMで酸化膜によって隔てられた粒子間界面を無作為に抽出し、選択する。軟磁性合金粒子11の界面か否かについては以下の手順で判定する。まず、試料の画像を取得し、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ のグリッドになるように、試料の画像上に座標を設定する。座標の内、コア部分のみを選んで、各座標に番号を割り振り、コンピューターにより乱数を発生させ、座標の内、1点を選ぶ。選んだ $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ のグリッド内を $1\mu\text{m}$ 毎にグリッドで区切る。コンピューターにより乱数を発生させ、対応する座標の内の1点を選ぶ。グリッド中の軟磁性合金粒子11の界面の有無を確認し、軟磁性合金粒子11の界面が含まれない場合、再度、乱数を発生させ、グリッドを選び直し、選択したグリッド内に軟磁性合金粒子11の界面が含まれるまで繰り返す。選択したグリッドの内部にある軟磁性合金粒子11の界面を選択する。

【 0 0 2 5 】

(3) 選択した軟磁性合金粒子 1 1 を粒子の中心を通る界面に垂直になるように集束イオンビーム装置 (F I B) で加工し、薄片試料を作製する。薄片試料の作製方法は、マイクロサンプリング法を用いることができる。試料厚さは、軟磁性合金粒子 1 1 の金属部分で 5 0 ~ 1 0 0 n m となるよう加工する。試料厚さの評価は、走査型透過電子顕微鏡 (S T E M : 日本電子 (株) 社製 J E M - 2 1 0 0 F) 付属の電子エネルギー損失分光装置を用いた、透過電子の非弾性散乱平均自由行程を利用した方法を用いる。E E L S 測定時の半収束角を 9 m r a d 、取り出し角を 1 0 m r a d とし、この時の非弾性散乱平均自由行程 1 0 5 n m を用いる。

【 0 0 2 6 】

(4) 試料作製後、直ちに、環状暗視野検出器とエネルギー分散 X 線分光 (E D S) 検出器を搭載した S T E M を用い、S T E M - E D S 法で酸化膜の有無を確かめ、S T E M - 高角度環状暗視野 (H A A D F) 法で、酸化膜の厚さを計測する。具体的には、次の項目で記す。S T E M - E D S の測定条件は、加速電圧 2 0 0 k V 、電子ビーム径 1 . 0 n m 、解像度 1 n m / p i x 、F e 粒子部分の各点の 6 . 2 2 k e V ~ 6 . 5 8 k e V の範囲での信号強度の積算値が 2 5 カウント以上であるような測定時間とする。F e K α 線 + C r K α 線と O K α 線の信号強度比が 0 . 5 以上である領域を酸化膜であると評価する。S T E M - E D S 法は試料内で信号発生領域が広がるため、測長に適さない。よって、測長には、下記の S T E M - H A A D F 法を用いる。S T E M - H A A D F 法の測定条件は、電子ビーム径 0 . 7 n m 以下、取り込み角 2 7 m r a d ~ 7 3 m r a d 、倍率 3 0 0 0 0 0 倍、画素サイズが 0 . 3 5 n m / ピクセルとする。ノイズの影響を除くため、画像中の信号強度が $1 . 7 \times 10^6$ カウント程度であるようにする。測長時の倍率を揃えるため、撮影の前後に同条件で倍率校正用の試料を撮影し、スケールを校正する。各画像の撮影の前に、倍率を最大値まで上げたのち、元の倍率に下げ、レンズ電流を既定値 (校正用試料を撮影した際の値) に合わせ、試料高さを合わせてから撮影する。また、画像撮影は、界面を横切る方向に電子線を走査して撮影する。

【 0 0 2 7 】

(5) S T E M - H A A D F 像について、バックグラウンドの影響を減ずるため、画像中の各画素の信号強度を、画像の縦方向と横方向の座標の一次関数の和 ($f(x) = ax + by$) で近似し、画像から差し引く。

【 0 0 2 8 】

(6) S T E M - H A A D F 像中の、S T E M - E D S 像から判断して真空部を含まない、酸化膜 1 2 a と酸化膜 1 2 b を挟む金属粒子間に領域に垂直な長さ 1 μ m 程度の線分を作成し、その線分に沿って画像強度のプロファイルを作成する。酸化膜 1 2 b に垂直な線分は、S T E M - E D S の酸素元素の信号強度から、酸化膜 1 2 b の位置座標を抜き出し、最小二乗法で近似直線を引き、その直線に垂直な直線として求める。

【 0 0 2 9 】

(7) S T E M - H A A D F 像の強度プロファイルは、典型的には 3 種類の強度から構成され、強度の高い方から軟磁性合金粒子 1 1 、酸化膜 1 2 b 、酸化膜 1 2 a に相当する。これは、E D X 信号のプロファイルと対照することで判明する。より具体的には、プロファイル中の強度 $I(x)$ について、次の式で規格化強度 $I^{n o r m}(x)$ に変換し、その強度範囲で判断可能である。

$$\text{式: } I^{n o r m}(x) = (I(x) - I^{m i n}) / (I^{m a x} - I^{m i n})$$

ただし、 $I^{m a x}$ はプロファイル中の強度の最大値、 $I^{m i n}$ はプロファイル中の強度の最小値である。軟磁性合金粒子 1 1 は $0.8 < I^{n o r m}(x) < 1.0$ 、酸化膜 1 2 b は $0.2 < I^{n o r m}(x) < 0.8$ 、酸化膜 1 2 a は $0.0 < I^{n o r m}(x) < 0.2$ に相当する。

【 0 0 3 0 】

(8) S T E M - H A A D F 像の強度プロファイルから、酸化膜 1 2 a の厚さと酸化膜 1 2 b の厚さを求める方法は以下のとおりである。軟磁性合金粒子 1 1 と酸化膜 1 2 a の間

10

20

30

40

50

において、強度がその半分となる位置を軟磁性合金粒子 1 1 と酸化膜 1 2 a の界面とする。酸化膜 1 2 b と酸化膜 1 2 a の間において、強度がその半分となる位置を酸化膜 1 2 b と酸化膜 1 2 a の界面とする。軟磁性合金粒子 1 1 と酸化膜 1 2 a の界面と酸化膜 1 2 b と酸化膜 1 2 a の界面と、それぞれの界面の距離を求め、酸化膜 1 2 a の厚さとする。また、酸化膜 1 2 b の厚さは、酸化膜 1 2 b と酸化膜 1 2 a の界面と酸化膜 1 2 b の縁までの距離として求める。更に、酸化膜 1 2 b の外側に F e の酸化膜が存在する場合には、同様に界面を特定することで、それぞれの厚みを求めることができる。

【 0 0 3 1 】

(9) 異なる $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ のグリッドの中から、計 10 個の粒子間界面について同様に測定し、全ての粒子で測定した個別の酸化膜の厚さの平均値を試料の酸化膜の厚

10

【 0 0 3 2 】

酸化膜 1 2 a 、 1 2 b を介する結合部を生じさせるためには、例えば、磁性体の製造の際に酸素が存在する雰囲気下 (例、空気中) で後述する所定の温度にて熱処理を加えることなどが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

上述の、軟磁性合金粒子 1 1 どうしの結合部の存在は、例えば、約 5 0 0 0 倍に拡大した S E M 観察像 (断面写真) において、視認することができる。軟磁性合金粒子 1 1 どうしの結合部の存在により透磁率の向上が図られる。

【 0 0 3 4 】

20

軟磁性合金粒子 1 1 どうしの結合部を生成させるためには、例えば、原料粒子として酸化膜が少ない粒子を用いたり、磁性体を製造するための熱処理において温度や酸素分圧を後述するように調節したり、原料粒子から磁性体を得る際の成形密度を調節することなどが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

原料として用いる磁性粒子 (以下、原料粒子ともいう。) の組成は、最終的に得られる磁性体における組成に反映される。よって、最終的に得ようとする磁性体の組成に応じて、原料粒子の組成を適宜選択することができ、その好ましい組成範囲は上述した磁性体の好ましい組成範囲と同じである。

【 0 0 3 6 】

30

個々の原料粒子のサイズは最終的に得られる磁性体における磁性体を構成する粒子のサイズと実質的に等しくなる。原料粒子のサイズとしては、透磁率と粒内渦電流損を考慮すると、 $d50$ は好ましくは $2 \sim 30\mu\text{m}$ である。原料粒子の $d50$ はレーザー回折・散乱による測定装置により測定することができる。

【 0 0 3 7 】

原料として用いる磁性粒子は好ましくはアトマイズ法で製造される。アトマイズ法においては、高周波溶解炉で主原材料となる F e 、元素 L 及び元素 M の原料を添加して溶解する。ここで、主成分の重量比を確認する。このようにして得た材料からアトマイズ法により磁性粒子を得ることができる。

【 0 0 3 8 】

40

原料粒子から成形体を得る方法については特に限定なく、粒子成形体製造における公知の手段を適宜取り入れることができる。以下、典型的な製造方法として原料粒子を非加熱条件下で成形した後に加熱処理に供する方法を説明する。本発明ではこの製法に限定されない。

【 0 0 3 9 】

原料粒子を非加熱条件下で成形する際には、バインダとして有機樹脂を加えることが好ましい。有機樹脂としては熱分解温度が 500 以下であるアクリル樹脂、ブチラル樹脂、ビニル樹脂などからなるものを用いることが、熱処理後にバインダが残りにくくなる点で好ましい。成形の際には、公知の潤滑剤を加えてもよい。潤滑剤としては、有機酸塩などが挙げられ、具体的にはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどが挙げられ

50

る。潤滑剤の量は原料粒子 100 重量部に対して好ましくは 0 ~ 1.5 重量部である。潤滑剤の量がゼロとは、潤滑剤を使用しないことを意味する。原料粒子に対して任意的にバインダ及び/又は潤滑剤を加えて攪拌した後に、所望の形状に成形する。成形の際には例えば 1 ~ 30 t / cm² の圧力をかけることなどが挙げられる。

【0040】

熱処理の好ましい態様について説明する。

熱処理は酸化雰囲気下で行うことが好ましい。より具体的には、加熱中の酸素濃度は好ましくは 1 % 以上であり、これにより、酸化膜を介する結合部 22 が生成しやすくなる。酸素濃度の上限は特に定められるものではないが、製造コスト等を考慮して空気中の酸素濃度 (約 21 %) を挙げることができる。加熱温度については、軟磁性合金粒子 11 自体が酸化して酸化膜 12a、12b を生成し、その酸化膜 12a、12b を介して結合を生成させやすくする観点からは好ましくは 600 ~ 800 である。酸化膜 12a、12b を介する結合部 22 を生成させやすくする観点からは、加熱時間は好ましくは 0.5 ~ 3 時間である。

【0041】

加熱により得られる磁性体の見かけ密度は好ましくは 5.7 ~ 7.2 g / cm³ である。見かけ密度は J I S R 1620 - 1995 に準拠する気体置換法によって測定される。見かけ密度は上述の成形圧力によって主に調節することができる。見かけ密度が前記範囲内であると、高透磁率と高抵抗とが両立する。なお、磁性体内には空隙 30 が存在していてもよい。

【0042】

このようにして得られる磁性体を種々の電子部品の磁心として用いることができる。例えば、本発明の磁性体の周囲に絶縁被覆導線を巻くことによりコイルを形成してもよい。あるいは、上述の原料粒子を含むグリーンシートを公知の方法で形成し、そこに所定パターンの導体ペーストを印刷等により形成した後に、印刷済みのグリーンシートを積層して加圧することにより成形し、次いで、上述の条件で熱処理を施すことで、本発明の磁性体の内部にコイルを形成してなる電子部品 (インダクタ) を得ることもできる。その他、本発明の磁性体を磁心として用いて、その内部または表面にコイルを形成することによって種々の電子部品を得ることができる。電子部品は表面実装タイプやスルーホール実装タイプなど各種の実装形態のものであってよく、磁性体から電子部品を得る手段については、後述の実施例の記載を参考にすることもできるし、また、電子部品の分野における公知の製造手法を適宜取り入れることができる。

【実施例】

【0043】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に記載された態様に限定されるわけではない。

【0044】

実施形態 1

(磁性粒子)

アトマイズ法にて軟磁性合金粒子を調製した。アトマイズ法においては Fe、Cr、Si、Al、Zr を原料とした。軟磁性合金粒子の組成は表 1 記載のとおりである (単位は wt %)。ここでの組成は Fe、Cr、Si、Al、Zr の合計を 100 wt % とし、これら主成分を 100 wt % に対し、イオウ (S) を所定の割合で添加している。軟磁性合金粒子の組成については、イオウ (S) については燃焼赤外吸収法で確認し、S 以外の元素はプラズマ発光分析で確認した。軟磁性合金粒子の平均粒子径は 10 μm にした。

(磁性体の製造)

この原料粒子 100 重量部を、PVA バインダ 1.5 重量部とともに攪拌混合し、潤滑剤として 0.5 重量部のステアリン酸 Zn を添加した。その後、後述の各評価のための形状に、6 ~ 12 t / cm² の成形圧力で成形した。このとき、成形圧力は磁性体における軟磁性合金粒子の充填率が 85 vol % になるように調節した。次いで、大気雰囲気

下（酸化雰囲気下）において実施例 11 は 750 とし、実施例 11 以外は 700 にて 1 時間熱処理を行い、磁性体を得た。

【0045】

【表 1】

	Fe [wt%]	Cr [wt%]	Al [wt%]	Si [wt%]	Zr [wt%]	S [wt%]
比較例 1	92.5	4.5	—	3	—	0.001
比較例 2	96	2	—	2	—	0.001
比較例 3	92.5	4.5	—	—	3	0.001
比較例 4	96	2	—	—	2	0.001
実施例 1	92.5	4.5	—	3	—	0.003
実施例 2	94	4.5	—	1.5	—	0.003
実施例 3	96	2	—	2	—	0.003
実施例 4	94	—	4.5	—	1.5	0.003
実施例 5	94	4.5	—	1.5	—	0.005
実施例 6	94	4.5	—	1.5	—	0.014
参考例 7	94	4.5	—	1.5	—	0.020
参考例 8	94	4.5	—	1.5	—	0.025
実施例 9	92.5	4.5	—	—	3	0.003
参考例 10	96	2	—	—	2	0.003
実施例 11	96	2	—	2	—	0.003

【0046】

実施形態 2

（磁性粒子）

アトマイズ法にて軟磁性合金粒子を調製した。アトマイズ法においては Fe、Cr、Si を原料とした。軟磁性合金粒子の組成は表 2 記載のとおりである（単位は wt%）。

【0047】

（磁性体の製造）

この原料粒子 100 重量部と、所定の割合の塩化鉄（III）粉末を、PVA バインダ 1.5 重量部とともに攪拌混合し、潤滑剤として 0.5 重量部のステアリン酸 Zn を添加した。塩化鉄（III）粉末の添加量は Fe、Cr、Si、Al の合計を 100 wt% とし、これら主成分を 100 wt% に対し、塩素（Cl）が所定の割合となるようにした。塩化鉄（III）粉末の添加量は、 FeCl_3 として表 2 記載のとおりである。その後、後述の各評価のための形状に、 $6 \sim 12 \text{ ton/cm}^2$ の成形圧力で成形した。このとき、成形圧力は磁性体における軟磁性合金粒子の充填率が 85 vol% になるように調節した。次いで、大気雰囲気下（酸化雰囲気下）において 700 にて 1 時間熱処理を行い、磁性体を得た。

【0048】

【表 2】

	Fe [wt%]	Cr [wt%]	Al [wt%]	Si [wt%]	Zr [wt%]	FeCl_3 [wt%]
実施例 12	94	4.5	—	1.5	—	0.004
実施例 13	94	4.5	—	1.5	—	0.007
参考例 14	94	4.5	—	1.5	—	0.017
参考例 15	94	4.5	—	1.5	—	0.023
参考例 16	94	4.5	—	1.5	—	0.030

【0049】

各実施例における内膜、外膜における元素 L、元素 M の含有率の関係は以下のとおりである。STEM-EDX の元素強度マップから、内膜 12a と外膜 12b の元素 M、元素

Lの各K線の強度を抜き出し、この数値で元素Lと元素Mのそれぞれの内膜と外膜の組成の大小関係を比較した。カッコ内の記載は、各元素の大小関係を示している。

比較例1：内膜（識別不能）、外膜（Cr > Fe > Si）

比較例2：内膜（識別不能）、外膜（Cr > Fe > Si）

比較例3：内膜（識別不能）、外膜（Zr > Fe > Si）

比較例4：内膜（識別不能）、外膜（Zr > Fe > Si）

実施例1：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

実施例2：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

実施例3：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

実施例4：内膜（Zr > Al > Fe）、外膜（Al > Fe > Zr）

実施例5：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

実施例6：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

参考例7：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

参考例8：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

実施例9：内膜（Zr > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Zr）

参考例10：内膜（Zr > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Zr）

実施例11：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

実施例12：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

実施例13：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

参考例14：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

参考例15：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

参考例16：内膜（Si > Fe > Cr）、外膜（Cr > Fe > Si）

【0050】

（評価） 各磁性体について、イオウ（S）については燃焼赤外吸収法で確認し、S以外の元素はプラズマ発光分析で組成を測定し、磁性粒子の組成がそのまま反映されていることを確認した。各磁性体についてTEM観察を行い、酸化膜を介して磁性粒子が互いに結合していることを確認した。

【0051】

体積抵抗率は、JIS-K6911準じた測定を行った。具体的には、外形φ9.5mm×厚み4.2~4.5mmの円板状の磁性体を測定試料として製造した。上述した熱処理時に、円板状の両底面（底面の全面）にスパッタリングによりAu膜を形成した。Au膜の両面に25V（60V/cm）の電圧を印加した。この時の抵抗値から体積抵抗率を算出した。

【0052】

透磁率μの測定のために、外径14mm、内径8mm、厚さ3mmのトロイダル状の磁性体を製造した。この磁性体に、直径0.3mmのウレタン被覆銅線からなるコイルを20ターン巻回して測定用試料を得た。Lクロムメーター（アジレントテクノロジー社製：4285A）を用いて、測定周波数100kHzにて磁性体の透磁率を測定した。

【0053】

耐電圧の測定のために、外形φ9.5mm×厚み4.2~4.5mmの円板状の磁性体を測定試料として製造した。上述した熱処理時に、円板状の両底面（底面の全面）にスパッタリングによりAu膜を形成した。Au膜の両面に電圧を印加して、I-V測定を行った。印加する電圧を徐々に上げて、電流密度が0.01A/cm²となった時点での印加電圧を破壊電圧であるとみなした。破壊電圧が25V未満であればC、25V以上100V未満であればB、100V以上であればAとしてランク付けした。

【0054】

防錆性の評価のために、外形φ9.5mm×厚み4.2~4.5mmの磁性体を製造した。この磁性体を85/85%の高温多湿の条件下で100時間放置した。試験前後における磁性体の外形の寸法変化を測定して、寸法変化が0.01mm未満であればA、0.01mm以上0.03mm未満であればB、0.03mm以上であればCとしてランク

10

20

30

40

50

付けした。

【 0 0 5 5 】

機械的強度の評価のために、3点曲げ破断応力を測定した。図2は、3点曲げ破断応力の測定の模式的な説明図である。測定対象物に対して図示されたように荷重をかけて測定対象物が破断するときの荷重Wを測定した。曲げモーメントMおよび断面二次モーメントIを考慮して、以下の式から、3点曲げ破断応力 σ_b を算出した。

$$\sigma_b = (M / I) \times (h / 2) = 3WL / 2bh^2$$

3点曲げ破断応力を測定するための試験片は、長さ50mm、幅10mm、厚さ4mmの板状の磁性体を測定試料として製造した。

【 0 0 5 6 】

各評価結果を表3に記載する。

【表3】

	内膜厚み [nm]	外膜厚み [nm]	体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	透磁率 μ	耐電圧 [V]	錆	素体強度 [kgf/cm ²]
比較例1	—	340	2.0×10^2	40	B	A	10
比較例2	—	277	3.7×10^{-1}	42	C	B	9.5
比較例3	—	281	5.6×10^1	41	B	A	11
比較例4	—	290	1.1×10^{-1}	42	C	C	10
実施例1	5	128	3.3×10^5	49	B	A	10
実施例2	5	122	1.7×10^5	51	B	A	9.5
実施例3	5	100	1.2×10^5	52	B	A	9.5
実施例4	6	138	3.7×10^5	50	B	A	16
実施例5	10	131	9.4×10^5	50	A	A	16
実施例6	50	129	3.3×10^6	49	A	A	15
参考例7	82	115	3.7×10^6	45	A	A	14
参考例8	101	109	4.2×10^6	43	A	A	13
実施例9	5	123	2.6×10^5	50	B	A	10
参考例10	5	98	1.0×10^5	53	B	A	9.5
実施例11	6	100	1.9×10^5	51	B	B	16
実施例12	6	125	1.2×10^5	50	B	A	10
実施例13	9	134	7.3×10^5	50	A	A	10
参考例14	52	135	2.1×10^6	48	A	A	16
参考例15	81	121	3.2×10^6	45	A	A	16
参考例16	103	115	3.5×10^6	43	A	A	15

【 0 0 5 7 】

これらの結果、比較例では体積抵抗率が低くなっている。これは、内膜12aが完全に軟磁性合金粒子11の表面を覆っていないことを示しており、厚さの測定においても測定できない範囲となっていた。これに対し、内膜12aを5nm以上とすることで体積抵抗率は高くでき、軟磁性合金粒子11の断面観察において粒子表面の全周にわたって確認できるものであった。特に、内膜12aは厚さ10nm以上とすることで、耐電圧に対しても強くなっており、より広い用途に使うことができる。また、外膜12bについても同様に、内膜12aの外側全周にわたって確認できるものであった。このように、内膜12a、外膜12bがそれぞれ軟磁性合金粒子11の表面を覆っていることで、絶縁だけでなく、錆に対しても強い酸化膜12a、12bを得ることとなる。このことで、高耐湿などの環境下に影響されず、インダクタンス特性の変化及び抵抗値の変化を生じることがない。ただし、ここでは軟磁性合金粒子11どうしの結合している部分には酸化膜12a、12bは存在せず、この部分を除く軟磁性合金粒子11の表面を指している。

【 0 0 5 8 】

また、実施例3においては、比較的外膜12bの厚さが薄くなり透磁率は高くできる。しかし、外膜12bが薄くなると強度低下を生じ易くなる。これに対し、実施例11では熱処理温度を調整し、温度を高め設定したことで、外膜12bの外側にFeの酸化物を

形成できる（図示していない）。このFeの酸化膜は内膜12a、外膜12bの厚さを厚くすることなく、磁性体中の空隙を埋めることができる。これにより、透磁率を高く維持しつつ、素体強度を高くすることができる。また、Feの酸化膜を存在させることで、温度特性を調整できる。酸化膜12a、12bを介して軟磁性合金粒子11とFeの酸化膜を存在させることで、温度特性の変化を小さくでき、広い温度範囲で一定した磁性特性を得ることが可能となる。このことで、150のような使用環境でも特性変化のない磁性体を得ることができる。

【0059】

このような磁性体11により、高い信頼性の巻線型や積層型のコイル部品を作ることができる。特に、Feの含有率を92.5～96wt%のようにFeの割合を高く、しかも

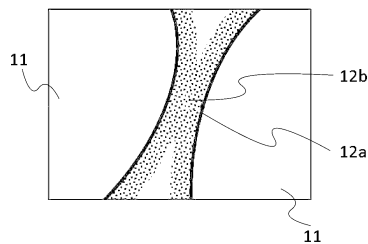
10

【符号の説明】

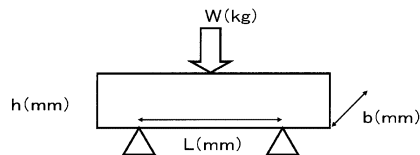
【0060】

- 11：軟磁性合金粒子
- 12a：内膜
- 12b：外膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 岩崎 誉志紀
東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会社内
- (72)発明者 大竹 健二
東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会社内

審査官 右田 勝則

- (56)参考文献 特許第 4 8 6 6 9 7 1 (J P , B 2)
特開 2 0 1 3 - 0 9 8 2 1 0 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 4 2 0 0 6 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 2 3 7 0 3 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 1 6 8 8 4 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| H 0 1 F | 1 / 2 4 |
| H 0 1 F | 1 7 / 0 4 |