(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年6 月29 日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/068136 A1

(51) 国際特許分類:
H01F 1/33 (2006.01) *C22C 19/03* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01F 1/147* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023359

(22) 国際出願日: 2005 年12 月20 日 (20.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-369372
2004 年12 月21 日 (21.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 魚住 学司 (UOZUMI, Gakuji) [JP/JP]; 〒3308508 埼玉県さいたま市大宮区北袋町１丁目２９７番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 中山 亮治 (NAKAYAMA, Ryoji) [JP/JP]; 〒3308508 埼玉県さいたま市大宮区北袋町１丁目２９７番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲２丁目３番１号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** OXIDE FILM COATED Fe-Ni-Mo BASED FLAT METAL SOFT MAGNETIC POWDER HAVING HIGH SURFACE ROUGHNESS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 高表面粗さを有する酸化膜被覆Ｆｅ－Ｎｉ－Ｍｏ系扁平金属軟磁性粉末およびその製造方法

(57) **Abstract:** An oxide film coated Fe-Ni-Mo based flat metal soft magnetic powder having high surface roughness, which is composed of an Fe-Ni-Mo based flat metal soft magnetic powder having an average particle diameter of 30 to 150 μm and an aspect ratio (average particle diameter/average thickness) of 5 to 500 and, formed on the surface thereof, an oxide film having a high surface roughness, wherein the above oxide film coated Fe-Ni-Mo based flat metal soft magnetic powder having high surface roughness has a specific surface area satisfying SR = k·SI, wherein SR represents a specific surface area of the above Fe-Ni-Mo based flat metal soft magnetic powder, SI represents a calculated specific surface area for an oxide film coated Fe-Ni-Mo based flat metal soft magnetic powder of a smooth surface having no unevenness, and k is a proportionality constant and k = 10 to 200.

(57) 要約: 平均粒径：３０～１５０μｍおよびアスペクト比（平均粒径／平均厚さ）：５～５００を有するＦｅ－Ｎｉ－Ｍｏ系扁平金属軟磁性粉末の表面に、高表面粗さを有する酸化膜が形成された高表面粗さを有する酸化膜被覆Ｆｅ－Ｎｉ－Ｍｏ系扁平金属軟磁性粉末であって、前記高表面粗さを有する酸化膜被覆Ｆｅ－Ｎｉ－Ｍｏ系扁平金属軟磁性粉末の比表面積をＳＲ、表面に凹凸のない平滑な表面を有する酸化膜被覆Ｆｅ－Ｎｉ－Ｍｏ系扁平金属軟磁性粉末の計算で求めた比表面積をＳＩとすると、前記ＳＲは、ＳＲ＝ｋ・ＳＩ（ただし、ｋは比例係数であって、ｋ＝１０～２００）の条件を満たす範囲内の比表面積を有する。

WO 2006/068136 A1

明 細 書

高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末およびその製造方法

技術分野

[0001] この発明は、優れた電波吸収特性を有する電波吸収体や優れた磁気特性を有する無線通信用アンテナコアなどの高周波用磁性材料に使用される高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末およびその製造方法に関する。また、この発明は、前記高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を樹脂中に配向させて分散させた高抵抗率および低保磁力を有する磁性複合シートに関する。

本願は、2004年12月21日に日本国特許庁に出願された特願2004－369372号に基づく優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 一般に、パーマロイにMoを添加したMoパーマロイ(Fe－79%Ni－4%Mo)やスーパーマロイ(Fe－79%Ni－5%Mo)などのFe－Ni－Mo系軟磁性粉末は知られている。これら材料はMoの添加により熱処理後に徐冷しても、$FeNi_3$規則相の生成が抑制され、熱処理後の急冷を施さなくても結晶磁気異方性定数K_1が零前後となり、結晶方位の上で等方的な多結晶体においても優れた透磁率を示すため、工業的にも広く使用されている。また、さらに透磁率を改善するためにMoのほかにさらにCu、Cr、Mnを添加した高透磁率軟磁性材料も知られている。

[0003] 前記Fe－Ni－Mo系軟磁性粉末は、一般に、扁平化して使用されることが多い。例えば、特許文献1には、質量%で(以下、%は質量%を示す。)、Fe－70～83%Ni－2～6%Mo－3～6%Cu－1～2%Mnの組成を有し、平均粒径:0．1～30μm、平均厚さ:2μm以下を有する扁平金属軟磁性粉末が記載されており、この扁平金属軟磁性粉末は磁気シールド用に使用されることが記載されている。

また、特許文献2には、Fe－40～80%Ni－2～6%Moの組成を有し、厚さ:1～5μm、厚さと長さの比が1:5～200を有する扁平フレーク状軟磁性粉末が記載されて

おり、この扁平フレーク状軟磁性粉末は路面などの標識体に使用されることが記載されている。

さらに、特許文献3には、Fe－60～80%NiまたはFe－60～80%Ni－5%以下Moの組成を有し、フレーク厚さ：30μm以下、フレーク径：50～2000μmを有する扁平金属軟磁性粉末が記載されており、この扁平金属軟磁性粉末は高周波用磁性材料として使用することが記載されている。

[0004] これら従来のFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、いずれも通常の粉砕またはアトマイズして得られたFe－Ni－Mo系粉末にエタノールや水を溶媒として添加し、さらに必要に応じて粉砕助剤を添加し、これらをアトライターやボールミルを使用して扁平化処理することにより製造されている。

このようにして製造したFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、樹脂中に扁平面が磁性複合シートの厚さ方向に対して直角方向に配向するように分散させて磁性複合シートを作製し、数10MHz～数GHzにて電波吸収特性を有する電波吸収体、または数10kHz～数10MHzで磁気特性を有する無線通信用アンテナコアなどの高周波用磁性材料として使用されることも知られている。

かかる従来のFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を樹脂中に扁平面が磁性複合シートの厚さ方向に対して直角方向に配向するように分散させた磁性複合シートを電波吸収体または無線通信用アンテナコアなどの高周波用磁性材料として使用し、その特性を高めようとすると、磁性複合シートに含まれるFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の充填密度を上げる必要がある。しかし、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の充填密度を上げると、隣接するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末が接触し、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末相互の絶縁を保つことが難しくなって磁性複合シートの抵抗率が10^3Ωcm未満に低下し、電波吸収体および高周波用磁性材料としての特性が低下するので好ましくない。このような場合には、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を予め絶縁体でコーティングしておくことが好ましいことも知られている（特許文献4参照）。

特許文献1：特開平3－223401号公報

特許文献2：特開平3－232574号公報

特許文献3:特開平4－78112号公報

特許文献4:特開平4－213803号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般に、金属軟磁性粉末の表面に予め絶縁体でコーティングする方法の一つとして、金属軟磁性粉末の表面に酸化膜を形成することが知られていることから、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を酸化雰囲気中で加熱することによりFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に前記絶縁を保つために一定以上の厚さの酸化膜を形成した酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を作製することが考えられる。この場合、前記絶縁を保つために必要な酸化膜の厚みは酸化膜の抵抗率に反比例する。しかし、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を酸化雰囲気中で加熱してFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に前記絶縁を保つために必要な酸化膜を形成するには、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末が比較的優れた耐食性を有することから、酸化雰囲気中でしかも比較的高温度の300～400℃で加熱しなければならない。かかる高温で上記Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を加熱すると、酸化膜として抵抗率の低いNiOが形成される。このため前記絶縁を保つために必要なNiO酸化膜の厚みは大きくする必要があり、この厚みの大きなNiOが形成されたFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は保磁力が大幅に上昇する。かかる高保磁力を有するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を用いて作製した複合磁性シートは電波吸収体および高周波用磁性材料としての特性は大幅に低下するので好ましくない。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、優れた電波吸収特性を有する電波吸収体や優れた磁気特性を有する無線通信用アンテナコアなどの高周波用磁性材料に使用される高い表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] そこで、本発明者らは、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に酸化膜を被覆した酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を作製し、この酸化膜被

覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を用いて電波吸収体または高周波用磁性材料として優れた特性を有する高抵抗率および低保磁力の磁性複合シートを得るべく研究を行った。その結果、以下の(A)から(D)のことを初めて知見した。

(A)Fe－Ni－Mo系金属軟磁性粉末を溶媒とともにアトライタやボールミルを使用し扁平化処理して得られた平均粒径:30～150μm、アスペクト比:5～500の範囲内にある通常のFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を水(一層好ましくは蒸留水)中で煮沸すると、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に高抵抗率を有する酸化膜が形成され、この煮沸により形成された酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比表面積をSRとし、表面に凹凸のない平滑な表面を有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の計算で求めた比表面積をSIとし、SRをSIで除した比例係数をkとすると、前記煮沸により形成された高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、SR／SI＝k(ただし、kは比例係数であって、k＝10～200)の条件を満たす比表面積を有することがわかった。

一方、大気中などの通常の酸化性雰囲気中で加熱することにより作製した酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比表面積を上記SIで除した比例係数kは8を越えることはなかった。これらのことから、水(一層好ましくは蒸留水)中で煮沸することにより得られた酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比例係数kは大気中で加熱することにより作製した通常の酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比例係数に比べて格段に大きく、したがって、煮沸することにより得られた酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面粗さは、大気中などの通常の酸化雰囲気中で加熱することにより得られた通常の酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面粗さに比べて格段に大きいことがわかった。

(B)この煮沸することにより得られたFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に形成された酸化膜は組成式:$Ni_xFe_{3-x}O_4$(ただし、0＜x＜3)で表され、この酸化膜は従来の酸化雰囲気中で加熱することによりFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に形成された同じ厚さのNiO酸化膜と比べて抵抗率が高いところから、一層抵抗率の高い酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末が得られ、この酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末に樹脂を混合し固化して得られた複合

磁性シートの抵抗率は一層向上する。

(C)また、この発明の煮沸することにより表面に$Ni_xFe_{3-x}O_4$(ただし、0＜x＜3)の酸化膜が形成されたFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、煮沸温度が100℃前後であるから比較的低温で加熱されることから、前記絶縁を保つために必要な酸化膜の厚みをNiO酸化膜と比べて小さくすることができ、このためにその製造過程でFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の保磁力を上昇させることがない。

(D)前記煮沸することにより得られた高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を作製するためのFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、Ni:60～90%、Mo:0．05～1．95%を含有し、残部:Feおよび不可避不純物からなる成分組成を有することが一層好ましい、などの知見を得たのである。

[0007] この発明は、かかる知見に基づいて成されたものであって、

(1)平均粒径:30～150μmおよびアスペクト比(平均粒径／平均厚さ):5～500のFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に、高表面粗さを有する酸化膜被覆を形成した高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末であって、

前記高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比表面積をSR、

表面に凹凸のない平滑な表面を有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の計算で求めた比表面積をSIとすると、

前記SRとSIの比が、SR／SI＝k(ただし、kは表面粗さを表現する比例係数であって、k＝10～200)の条件を満たす範囲内の比表面積を有する高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末である。

(2)前記酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、質量%で(以下、%は質量%を示す)、Ni:60～90%、Mo:0．05～1．95%を含有し、残部:Feおよび不可避不純物からなる成分組成を有するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に酸化膜が形成されている粉末である前記(1)記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末であることが好ましい。

(3)前記Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に形成されている酸化膜は、

$Ni_xFe_{3-x}O_4$（ただし、0＜x＜3）である前記（1）または（2）記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末であることが好ましい。

（4）平均粒径：30～150μmおよびアスペクト比（平均粒径／平均厚さ）：5～500を有するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を水中で煮沸する前記（1）または（2）または（3）記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の製造方法である。

（5）平均粒径：30～150μmおよびアスペクト比（平均粒径／平均厚さ）：5～500を有し、かつ質量％で（以下、％は質量％を示す）Ni：60～90％、Mo：0．05～1．95％を含有し、残部：Feおよび不可避不純物からなる成分組成を有するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を水中で煮沸する前記（1）または（2）または（3）記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の製造方法であることが好ましい。

（6）前記煮沸するための水は蒸留水である前記（4）または（5）記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の製造方法である。

（7）前記Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を水中で煮沸する時間は、10分から10時間の範囲内であることが好ましい。

（8）前記（1）または（2）または（3）記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の扁平面が磁性複合シートの厚さ方向に対して交差する方向に配向して分散している磁性複合シートである。

（9）前記（1）または（2）または（3）記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の扁平面が磁性複合シートの厚さ方向に対して直角方向に配向して分散している磁性複合シートである。

[0008] 前記（4）～（7）記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の製造方法において、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を煮沸する時間は10分から10時間の範囲内であることが好ましい。煮沸時間が10分未満であると十分な厚さの酸化膜が形成されないので好ましくなく、一方、10時間を越えて煮沸すると、形成される酸化膜が厚くなり過ぎ、酸化膜が厚くなり過ぎると保磁力が増加するようになるので好ましくないという理由によるものである。

この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を高密度に樹脂を混合し固化して得られた複合磁性シートの抵抗率はその表面粗さが粗いために上昇する。その理由としては、粉末の表面に形成されている凹凸によって隣接する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末相互の接触面積が小さくなり、粉末と粉末の隙間に樹脂がまんべんなく行き渡り、得られた複合磁性シートの抵抗率を上昇させるものと考えられる。

[0009] この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を製造するには、通常の市販のFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を水中、特に蒸留水中で煮沸したのち乾燥すれば良い。

また、この発明の磁性複合シートで使用する樹脂は、塩素化ポリエチレン、シリコーン、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン樹脂（ABS樹脂）、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール、熱可塑性エラストマー、EPDM共重合ゴム（エチレン・プロピレン共重合ゴム）、スチレン-ブタジエン系ゴム、アクリロニトリル－ブタジエン系ゴムなどであり、さらにこれらをブレンドしたものまたはブレンドし変性したものであってもよい。また、上記のいずれかの樹脂を構成する繰り返し単位のうちから選択された二種以上の繰り返し単位を有する樹脂又はさらにこの樹脂を変性したものであってもよい。

[0010] この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末において、成分組成、平均粒径、アスペクト比および比表面積を前述の如く限定した理由を説明する。

[0011] 成分組成：

この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を構成するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末に含まれるNiの含有量を60～90％に限定した理由は、60％より少なくても90％より多くても磁気特性が低下するからであり、この範囲は通常知られている範囲であるが、この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末におけるNiの含有量は、70～85％の範囲内にあることが一層好ましい。

また、Moが0．05％未満では熱処理後の徐冷によりFeNi規則相の生成が過剰に

なり、結晶磁気異方性定数K_1が負でその絶対値が大きくなり過ぎて磁気特性が低下し、一方、1．95%よりも多く含有すると、$FeNi_3$規則相の生成が不十分となり、結晶磁気異方性定数K_1が負でその絶対値が小さくなり過ぎたり、正になったりして、結晶磁気異方性により扁平面内をより一層磁化容易面とする効果が不十分となり、扁平面内の透磁率が低下するのでMoの添加量を0．05～1．95%に限定することが好ましい。この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末においてMoの含有量の一層好ましい範囲は0．5～1．95%であり、さらに好ましくは0．8～1．9%である。

残部のFeおよび不可避不純物の含有量は、8．05%～39．95%であることが好ましく、さらに好ましくは13．05%～29．5%である。

[0012] 平均粒径:

この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末において、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の平均粒径が30μmよりも小さいと、扁平化処理時の歪の導入が著しくなり、十分な磁気特性が得られないので好ましくなく、一方、150μmを超えると、シート等を作製する際の樹脂等との混練において、粉末が折れ曲がったり、ちぎれたりして磁気特性が低下するので好ましくない。したがって、この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末に用いられるFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の平均粒径は30～150μmに定めた。平均粒径の一層好ましい範囲は35～140μmである。

[0013] アスペクト比:

この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末において、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末のアスペクト比が5より小さいと、粉末の反磁界が大きくなり、扁平面内の透磁率が低下するので好ましくなく、一方、アスペクト比が500よりも大きくなると、扁平化処理時の歪の導入が著しくなり、十分な磁気特性が得られなくなるので好ましくない。したがって、この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末に用いられるFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末のアスペクト比は5～500に定めた。

比表面積:

この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比表面積SR、表面に凹凸のない平滑な表面を有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比表面積をSIとすると、SR＝k・SI（ただし、kは表面粗さを表現する比例係数であって、k＝10～200）の条件を満たす範囲内の比表面積を有する。すなわち、比例係数kはk＝SR／SIで定義される係数であるが、比例係数kが大きくなるほど表面粗さが大きくなる。しかし、比例係数kが10未満の酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末では従来と比べて十分な高抵抗率を有する複合磁性シートを作製することができないので好ましくなく、一方、比例係数kが200を越える酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を作製するには相当時間の煮沸を行わなければならず、現実的でないからである。

この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比表面積を、SR＝k・SIで表現したのは、粉末の比表面積は一般に同じ表面粗さを有する粉末であっても、粒径が小さくなるほど大きな比表面積値を示すためであり、粒径の大小にかかわらず正確な比表面積を得るためには、粉末の比表面積をSR＝k・SIという式で定義することが必要であり、この定義を用いれば粉末の粒径の大小に関係なく正確な比表面積を得られるからである。

本発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、平均粒径：30～150μm程度、好ましくは35～140μm程度、アスペクト比：5～500の範囲内であってもよい。

発明の効果

[0014] この発明の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、アンテナ、インダクタ用として高抵抗率を有する高周波磁性材料を提供することができ、さらに高抵抗率を有する電波吸収体を提供することができ、電気および電子産業において優れた効果をもたらすものである。

発明を実施するための最良の形態

[0015] （実施例）

合金原料を高周波溶解してNi：79質量％、Mo：1質量％を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる成分組成の溶湯を作製した。ついで、これら溶湯を水アトマ

イズしてFe－Ni－Mo系金属軟磁性アトマイズ粉末を作製した。そのFe－Ni－Mo系金属軟磁性アトマイズ粉末を分級処理したのち、通常のアトライターにて扁平化処理し、得られた扁平粉末を風力分級機により分級することにより、平均粒径d:82．9μm、平均厚さt:1．96μm、アスペクト比(d／t):42．3を有するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の原料粉末を作製した。

このようにして得られたFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の原料粉末を蒸留水中で表1に示される時間煮沸することにより本発明の酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末(以下、本発明酸化膜被覆扁平軟磁性粉末という)1～9および比較酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末(以下、比較酸化膜被覆扁平軟磁性粉末という)1を作製した。

さらに比較のために前記Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の原料粉末を大気中、温度:375℃で1時間あるいは6分間加熱することにより従来酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末(以下、従来酸化膜被覆扁平軟磁性粉末という)1～2を作製した。

これら本発明酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～9、比較酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1および従来酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～2についてその表面に形成されている酸化膜の成分組成およびその厚さを測定し、その結果を表1に示した。

[0016] これら本発明酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～9、比較酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1および従来酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～2について粉体抵抗率および保磁力を測定し、その結果を表1に示した。

その後、さらに本発明酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～9、比較酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1および従来酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～2についてJIS Z 8830で規定される気体吸着法により比表面積SRを測定し、その結果を表1に示した。

さらに、平均粒径d:82．9μm、平均厚さt:1．96μm、アスペクト比(d／t):42．3を有する表面に凹凸のない平滑な表面を有する仮想のFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比表面積SIを計算で求めると、SI＝0．12398m^2／gとなるから、SR／SI＝kからkの値を計算により求め、その結果を表1に示した。

[0017] この本発明酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～9、比較酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1

および従来酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～2に塩素化ポリエチレン：15質量％を混合し混練したのち、ロール成形することにより酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末の扁平面がシート面に平行に配列した（言い換えれば、酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末の扁平面がシートの厚さ方向に対して直角方向に配列した）厚み：0．5mmを有する本発明磁性複合シート1～9、比較磁性複合シート1および従来磁性複合シート1～2を作製し、これら磁性複合シートの抵抗率（Ωcm）および保磁力（Oe）を測定し、その結果を表2に示した。なお、1Oeは約80A／mである。

[0018] [表1]

酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末		処理条件		形成された酸化膜の成分組成（原子比）	酸化膜の厚さ（nm）	扁平形状金属軟磁性粉末の特性				
		処理方法	煮沸時間			抵抗率（Ωcm）	保磁力（Oe）	比表面積SR（m^2/g）	比表面積SI（m^2/g）	比例係数k（=SR/SI）
本発明	1	蒸留水中煮沸	10分	$Ni_1Fe_2O_4$	2.8	7.00×10^4	2.45	1.62	0.12398（計算値）	13.07
	2		30分	$Ni_{1.1}Fe_{1.9}O_4$	3.9	2.56×10^7	2.53	2.70		21.78
	3		1時間	$Ni_{0.9}Fe_{2.1}O_4$	4.8	3.14×10^7	2.54	3.41		27.50
	4		2.5時間	$Ni_1Fe_2O_4$	5.1	6.28×10^4	2.5	5.04		40.65
	5		5時間	$Ni_{1.1}Fe_{1.9}O_4$	5.5	4.21×10^4	2.65	6.01		48.48
	6		10時間	$Ni_{1.1}Fe_{1.9}O_4$	6.2	1.38×10^4	2.79	6.87		55.41
	7		20時間	$Ni_{0.9}Fe_{2.1}O_4$	6.8	3.58×10^4	2.87	9.16		73.87
	8		40時間	$Ni_{1.1}Fe_{1.9}O_4$	7.1	2.41×10^4	2.98	12.37		99.8
	9		240時間	$Ni_1Fe_2O_4$	8.2	2.95×10^4	2.99	24.42		197
比較1			3分	$Ni_1Fe_2O_4$	1.9	4.56×10^3	2.43	1.18		9.5*
従来1		大気中375℃1時間加熱		NiO	50	1.39×10^7	3.38	0.57		4.60*
従来2		大気中375℃6分間加熱		NiO	10	4.41×10^3	2.71	0.55		4.44*

（*印は、この発明の範囲から外れている条件または値であることを示す。）

[0019] [表2]

磁性複合シート		磁性複合シート作製のために使用した酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末	磁性複合シートの特性	
			抵抗率（Ωｃｍ）	保磁力（Ｏｅ）
本発明	1	表１の本発明酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末１	1.61×10^{4}	2.46
	2	表１の本発明酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末２	1.88×10^{6}	2.52
	3	表１の本発明酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末３	2.51×10^{6}	2.55
	4	表１の本発明酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末４	1.34×10^{4}	2.52
	5	表１の本発明酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末５	2.32×10^{4}	2.65
	6	表１の本発明酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末６	5.60×10^{3}	2.81
	7	表１の本発明酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末７	1.38×10^{3}	2.86
	8	表１の本発明酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末８	1.26×10^{3}	2.99
	9	表１の本発明酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末９	1.31×10^{3}	3.01
比較１		表１の比較酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末１	8.92×10^{2}	2.47
従来１		表１の比較酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末１	2.83×10^{6}	3.41
従来２		表１の比較酸化膜被覆扁平金属軟磁性粉末２	8.23×10^{2}	2.74

[0020] 表1～2に示される結果から、Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を蒸留水中で煮沸して得られた比例係数kが10～200の範囲内にある本発明酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～9はいずれも従来酸化膜被覆扁平軟磁性粉末2よりも高抵抗率を有しかつ高比表面積および高比例係数kを有する。また、本発明酸化膜被覆扁平軟磁

性粉末1～9はいずれも従来酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1と抵抗率が同程度であるが、保磁力が低いことが分かる。

本発明酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～9で作製した本発明磁性複合シート1～9は、従来酸化膜被覆扁平軟磁性粉末2で作製した従来磁性複合シート2に比べて高抵抗率を有する。また、本発明酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1～9で作製した本発明磁性複合シート1～9は、いずれも従来酸化膜被覆扁平軟磁性粉末1で作製した従来磁性複合シート1に比べて抵抗率が同程度であるが、保磁力が低いことが分かる。

しかし、この発明の条件から外れた比例係数kを有する比較酸化物被覆扁平軟磁性粉末1で作製した比較磁性複合シート1は保磁力が低いが抵抗率も10^3Ωcm未満と低いことが分かる。

産業上の利用可能性

[0021] 優れた電波吸収特性を有する電波吸収体や優れた磁気特性を有する無線通信用アンテナコアなどの高周波用磁性材料に使用される高い表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を提供できる。

請求の範囲

[1] 平均粒径:30～150μmおよびアスペクト比(平均粒径／平均厚さ):5～500を有するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に、高表面粗さを有する酸化膜被覆が形成された高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末であって、

前記高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の比表面積をSR、

表面に凹凸のない平滑な表面を有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の計算で求めた比表面積をSIとすると、

前記SRとSIとが、SR＝k・SI(ただし、kは表面粗さを表現する比例係数であって、k＝10～200)の関係を満たす範囲内の比表面積を有する高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末。

[2] 前記酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、質量%で(以下、%は質量%を示す。)、Ni:60～90%、Mo:0．05～1．95%を含有し、残部:Feおよび不可避不純物からなる成分組成を有するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に酸化膜が形成されている粉末である請求項1記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末。

[3] 前記Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の表面に形成されている酸化膜は、$Ni_xFe_{3-x}O_4$(ただし、0＜x＜3)である請求項1記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末。

[4] 平均粒径:30～150μmおよびアスペクト比(平均粒径／平均厚さ):5～500を有するFe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を水中で煮沸する請求項1記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の製造方法。

[5] 前記Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末は、質量%で(以下、%は質量%を示す。)Ni:60～90%、Mo:0．05～1．95%を含有し、残部:Feおよび不可避不純物からなる成分組成を有する請求項4記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の製造方法。

[6] 前記Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を煮沸するための水は蒸留水である請

求項4記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の製造方法。

[7] 前記Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末を水中で煮沸する時間は、10分から10時間の範囲内である請求項4記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の製造方法。

[8] 前記請求項1、2または3に記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末と樹脂とかなる磁性複合シートであって、前記酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の扁平面が前記磁性複合シートの厚さ方向に対して交差するように配向して分散している磁性複合シート。

[9] 前記請求項1、2または3に記載の高表面粗さを有する酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末と樹脂とからなる磁性複合シートであって、前記酸化膜被覆Fe－Ni－Mo系扁平金属軟磁性粉末の扁平面が磁性複合シートの厚さ方向に対して直角方向に配向して分散している磁性複合シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/023359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01F1/33(2006.01), ***B22F1/00***(2006.01), ***B22F1/02***(2006.01), ***C22C19/03***(2006.01), ***H01F1/147***(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01F1/33(2006.01), ***B22F1/00***(2006.01), ***B22F1/02***(2006.01), ***C22C19/03***(2006.01), ***H01F1/147***(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-039703 A (TDK Corp.), 05 February, 2004 (05.02.04), Claims; Par. Nos. [0013] to [0014], [0031] to [0032], [0037] to [0041]; Figs. 1 to 4 & EP 1453368 A1 & US 2005/12652 A & WO 2003/041474 A1	1-9
Y	JP 56-038402 A (Tokyo Denki Kagaku Kabushiki Kaisha), 13 April, 1981 (13.04.81), Claims; page 2, upper left column, line 12 to upper right column, line 3 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 March, 2006 (27.03.06)	04 April, 2006 (04.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/023359

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-086415 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 20 March, 2003 (20.03.03), Claims; Par. Nos. [0016] to [0020] (Family: none)	1-9
Y	WO 2002/081129 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 17 October, 2002 (17.10.02), Page 1, line 7 to page 2, line 16; page 9, line 13 to page 10, line 1 & US 2004/161600 A1	1-9
Y	WO 2003/015109 A1 (Zaidan Hojin Rikogaku Shinkokai), 20 February, 2003 (20.02.03), Page 8, line 5 to page 10, line 4; page 19, line 1 to page 20, line 11 & EP 1424704 A1 & US 2004/238796 A1	1-9
Y	JP 11-001702 A (Kawasaki Steel Corp.), 06 January, 1999 (06.01.99), Par. Nos. [0012] to [0016], [0024] (Family: none)	1-9
A	JP 2003-332114 A (Mitsubishi Materials Corp.), 21 November, 2003 (21.11.03), Par. No. [0004] (Family: none)	1-9
P,X	JP 2005-264317 A (Mitsubishi Materials Corp.), 29 September, 2005 (29.09.05), Claims; Par. No. [0026]; table 4 & WO 2005/011899 A1	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２３３５９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*H01F1/33(2006.01)，B22F1/00(2006.01)，B22F1/02(2006.01)，C22C19/03(2006.01)，H01F1/147(2006.01)*

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*H01F1/33(2006.01)，B22F1/00(2006.01)，B22F1/02(2006.01)，C22C19/03(2006.01)，H01F1/147(2006.01)*

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００４－０３９７０３　Ａ(ＴＤＫ株式会社)2004.02.05, 特許請求の範囲,第[0013]-[0014],[0031]-[0032],[0037]-[0041]段落 第1-4図 ＆ＥＰ　１４５３３６８　Ａ１＆ＵＳ　２００５／１２６５２　Ａ ＆ＷＯ　２００３／０４１４７４　Ａ１	１－９
Ｙ	ＪＰ　５６－０３８４０２　Ａ(東京電気化学工業株式会社) 1981.04.13,特許請求の範囲,第２頁左上欄第12行～右上欄第３行(ファミリーなし)	１－９

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２７．０３．２００６	国際調査報告の発送日 ０４．０４．２００６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｒ　９３７５ 桑原　清 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００３－０８６４１５　Ａ(アイシン精機株式会社) 2003.03.20,特許請求の範囲,第[0016]-[0020]段落(ファミリーなし)	１－９
Ｙ	ＷＯ　２００２／０８１１２９　Ａ１(三菱マテリアル株式会社) 2002.10.17,第１頁第７行-第２頁第16行,第９頁第13行-第10頁第１行＆ＵＳ　２００４／１６１６００　Ａ１	１－９
Ｙ	ＷＯ　２００３／０１５１０９　Ａ１(財団法人理工学振興会) 2003.02.20,請求の範囲,第８頁第５行-第10頁第４行,第19頁第１行-第20頁第11行 ＆ＥＰ　１４２４７０４　Ａ１＆ＵＳ　２００４／２３８７９６　Ａ１	１－９
Ｙ	ＪＰ　１１－００１７０２　Ａ(川崎製鉄株式会社)1999.01.06, 第[0012]～[0016],[0024]段落(ファミリーなし)	１－９
Ａ	ＪＰ　２００３－３３２１１４　Ａ(三菱マテリアル株式会社) 2003.11.21,第[0004]段落(ファミリーなし)	１－９
ＰＸ	ＪＰ　２００５－２６４３１７　Ａ(三菱マテリアル株式会社) 2005.09.29,特許請求の範囲,第[0026]段落　表４ ＆ＷＯ　２００５／０１１８９９　Ａ１	１－９