



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0125325
(43) 공개일자 2022년09월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 - B22F 1/05 (2022.01) B22F 1/16 (2022.01)
 - B22F 1/17 (2022.01) C22C 33/02 (2006.01)
 - C23C 16/02 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
 - C23C 16/442 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
 - C23C 28/00 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)
 - H01F 41/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 - B22F 1/05 (2022.01)
 - B22F 1/16 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7027424
- (22) 출원일자(국제) 2021년01월07일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년08월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2021/050195
- (87) 국제공개번호 WO 2021/140156
 국제공개일자 2021년07월15일
- (30) 우선권주장
 20151101.1 2020년01월10일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎈 38
- (72) 발명자
 푸른착 로버트
 미국 뉴저지주 07083 유니온 루트 22 웨스트 2655
 지메네즈 조세 에이
 미국 30904 오구스타 월튼 웨이 2498
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 제일특허법인(유)

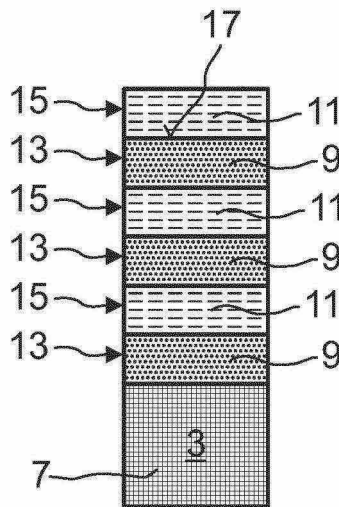
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 코팅된 입자를 포함하는 연자성 분말

(57) 요약

본 발명은 코팅된 입자를 포함하는 연자성 분말에 관한 것으로서, 상기 코팅된 입자는 코어 및 셸을 포함하고, 상기 코어는 0.1 μm 내지 100 μm의 평균 입자 크기 D₅₀을 갖고 철을 포함하고, 상기 셸은 20 nm 이하의 두께를 갖고, 2개 이상의 고체 옥사이드를 포함하고, 상기 셸은 3개 이상의 층을 포함하고, 상기 셸은 제1 고체 옥사이드의 하나 초과층 및 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층을 포함하고, 상기 제1 고체 옥사이드의 하나 초과층 및 상기 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층은 교호하는 방식으로 배열된다. 본 발명은 또한 연자성 분말의 제조 방법, 연자성 분말의 용도 및 연자성 분말을 포함하는 전자 콤포넌트에 관한 것이다.

대표도 - 도2b



(52) CPC특허분류

B22F 1/17 (2022.01)
C22C 33/0228 (2013.01)
C23C 16/0218 (2013.01)
C23C 16/4417 (2013.01)
C23C 16/45529 (2013.01)
C23C 16/45555 (2013.01)
C23C 28/042 (2013.01)
C23C 28/40 (2013.01)
C23C 28/42 (2013.01)

조크시모빅 라스트코

독일 67056 루드비히스하펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

(72) 발명자

뢰니히 르네

독일 67056 루드비히스하펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

명세서

청구범위

청구항 1

코팅된 입자(1)를 포함하는 연자성 분말(soft-magnetic powder)로서,
 상기 코팅된 입자(1)가 코어(3) 및 셸(5)을 포함하고,
 상기 코어(3)가 0.1 μm 내지 100 μm 의 범위의 평균 입자 크기 D_{50} 을 갖고 철(7)을 포함하고,
 상기 셸(5)이 20 nm 이하의 두께를 갖고 2개 이상의 고체 옥사이드(9, 11)를 포함하고,
 상기 셸(5)이 3개 이상의 층(13, 15)을 포함하고, 상기 셸(5)이 제1 고체 옥사이드의 하나 초과층(13) 및 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층(15)을 포함하고, 상기 제1 고체 옥사이드의 하나 초과층(13) 및 상기 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층(15)이 교호하는 방식으로 배열되는,
 연자성 분말.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 셸(5)에 포함된 상기 제1 고체 옥사이드의 층(13)의 수가 상기 셸(5)에 포함된 상기 제2 고체 옥사이드의 층(15)의 수와 동일한, 연자성 분말.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 셸(5)이 3 내지 20개의 층(13, 15)을 포함하는, 연자성 분말.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 3개 이상의 층(13, 15)의 각각의 두께가 0.1 nm 내지 5 nm의 범위인, 연자성 분말.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 3개 이상의 층(13, 15)이 각각 무정형, 결정질 또는 이들의 조합인, 연자성 분말.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 코어(3)가 카보닐 철 분말(CIP)을 포함하는, 연자성 분말.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 2개 이상의 고체 옥사이드(9, 11)가 각각 금속, 반금속(metalloid) 또는 전이 금속의 옥사이드인, 연자성 분말.

청구항 8

제7항에 있어서,
 상기 금속이 Al이고/거나, 상기 반금속이 Si이고/거나, 상기 전이 금속이 Hf, Zn, Zr, Co, Mn, Ni 및 Ti로 이루어

어진 균으로부터 선택되는, 연자성 분말.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 2개 이상의 고체 옥사이드(9, 11)의 제1 고체 옥사이드(9)가 Al_2O_3 이고/거나, 상기 2개 이상의 고체 옥사이드(9, 11)의 제2 고체 옥사이드(11)가 ZrO_2 또는 SiO_2 인, 연자성 분말.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 연자성 분말의 제조 방법으로서,

상기 셸(5)이 원자 층 증착(ALD)에 의해 상기 코어(3) 상에 배치되는, 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 3개 이상의 층(13, 15)이 각각 원자 층 증착(ALD)의 하나 초과의 사이클에 의해 제조되는, 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 연자성 분말의 코일 코어(coil core), 자기유동 유체(magnetorheological fluid, MRF), 분말 사출 성형(powder injection moulding), 무선 주파수 식별 태그(radio-frequency identification tag) 또는 전자기 차폐(electromagnetic shielding)를 위한 용도.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 연자성 분말을 포함하는 전자 콤포넌트(electronic component).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코팅된 입자를 포함하는 연자성 분말(soft-magnetic powder)에 관한 것으로서, 상기 코팅된 입자는 코어 및 셸을 포함하고, 상기 코어는 0.1 μm 내지 100 μm 의 범위의 평균 입자 크기 D_{50} 을 갖고 철을 포함한다. 본 발명은 또한 연자성 분말의 제조 방법, 연자성 분말의 용도 및 연자성 분말을 포함하는 전자 콤포넌트(electronic component)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연자성 분말의 널리 사용되는 적용례는, 전기, 전기-기계 및 자기 장치(예컨대, 전자석, 변압기, 전기 모터, 인덕터(inductor) 및 자기 조립체)에서 자기장을 제한하고 안내하는 데 사용되는 높은 투과율(permeability)을 갖는 자성 물질의 단편으로서 역할을 하는 자성 코어 콤포넌트를 포함한다. 상기 콤포넌트는 일반적으로, 고압 하에 다이에서 연자성 분말을 성형함으로써 다양한 형태 및 크기로 제조된다.

[0003] 전자 적용례, 특히 교류(AC) 적용례에서, 자성 코어 콤포넌트의 두 가지 주요 특성은 투자율 및 코어 손실 특성이다. 이와 관련하여, 물질의 투자율은 자화되는 이의 능력 또는 자속을 운반하는 이의 능력의 지표를 제공한다. 투과율은, 자화력 또는 전계 강도에 대한 유도 자속의 비로서 정의된다. 자성 물질이, 급변하는 전계에 노출되면, 이력현상(hysteresis) 손실 및/또는 와전류 손실의 발생에 의해 코어의 총 에너지가 감소된다. 이력현상 손실은, 상기 코어 콤포넌트 내에서 유지되는 자기력을 극복하기 위한 에너지의 필수 지출에 의해 야기된다. 와전류 손실은, AC 조건에 의해 야기된 플럭스 변화로 인해 코어 콤포넌트에서 전류가 생성됨으로써 야기되며, 기본적으로 저항 손실을 제공한다.

[0004] 일반적으로, 고주파 적용례를 위한 장치는 코어 손실에 민감하며, 와전류로 인한 손실을 줄이기 위해서는 연자성 분말 입자의 우수한 절연이 바람직하다. 이를 달성하는 가장 간단한 방법은, 각각의 입자에 대한 절연 층을 두껍게 하는 것이다. 그러나, 절연 층이 두꺼울수록, 연자성 입자의 코어 밀도가 더 낮아지고 자속 밀도가 감소한다. 따라서, 최적의 핵심 특성을 갖는 연자성 분말 코어를 제조하기 위해서는, 코어의 저항률과 밀도를 동시

에 증가시키는 것이 필요하다.

- [0005] 철-기반 분말은 전자 컴포넌트 제조의 기본 재료로 오랫동안 사용되어 왔다. 이러한 분말의 다른 용도는 금속 사출 성형된 부품, 분말 야금 및 식품 보충제와 같은 다양한 특수 제품을 포함한다.
- [0006] 자성 입자 상에 절연 층을 형성하기 위한 공지된 방법은 일반적으로 주요 특징 중 하나, 즉 밀도 또는 절연 특성을 다루면서, 다른 특성을 일정하게 유지한다. 따라서, 수득가능한 저항률 및 투자율이 제한된다.
- [0007] 금속 표면의 산화를 방지하기 위해, 플라즈마 분무 및 스퍼터링과 같은 다양한 코팅 방법이 공지된다. 원자 층 증착(ALD)은 입자 기질 상에 등각 코팅(conformal coating)을 적용하는 데 사용될 수 있다. ALD는 원자 규모에서 두께를 제어하는 균일한 등각 필름의 증착을 가능하게 하는 순차, 자가-제한(self-limiting), 증기 기반 기술이다.
- [0008] ALD는 일반적으로 반복되는 4개의 단계를 포함하거나 이로 이루어진 것으로 기술된다. 제1 단계는 증기 상으로 존재하는 전구체의 자가-제한 반응을 포함한다. 제2 단계는 기체 반응 부산물 및 과량(미반응으로도 지칭됨) 전구체를 제거하기 위해 퍼징(purging)함을 포함한다. 제3 단계는 증기 상으로 존재하는 제2 전구체의 자가-제한 반응을 포함한다. 제4 단계는 기체 반응 부산물 및 과량(미반응으로도 지칭됨) 전구체를 제거하기 위해 다시 한번 퍼징함을 포함한다. 전술한 공정은 종종 하나의 ALD 반응 또는 2개의 반쪽 반응 또는 반쪽 사이클로 구성된 하나의 ALD 사이클로 지칭된다.
- [0009] 문헌[Wank et al. in "Coating fine iron particles with an oxidation-resistant γ -알루미나 nanolayer using ALD in a fluidized bed reactor", Fluidization XI, present and future of fluidization engineering, ECI Intl, Brooklyn (2004), pages 603 to 610]은 얇은 결정질 γ - Al_2O_3 나노 층으로 코팅된 미세한 철 입자를 개시한다.
- [0010] 문헌[King et al., "Functionalization of fine particles using atomic and molecular layer deposition", Powder Technology 221 (2012), pages 13 to 25]은 미세한 입자의 작용화에 관한 것이고, 이때 내화성 옥사이드, 비-옥사이드, 금속 및 하이브리드 중합체-기반 물질은 원자 또는 분자 층 증착에 의해 적용된다. 절연, 반도체, 금속, 고분자 및 하이브리드 무기/유기 필름이 구축된다.
- [0011] 문헌[Cremers et al., "Oxidation barrier of Cu and Fe powder by Atomic Layer Deposition", Surface and Coatings Technology 349 (2018), pages 1032 to 1041]은 회전 펌프-형 ALD 반응기에서 열적 트라이메틸알루미늄(TMA)/물(H_2O) 공정을 사용하여 μm -크기의 Fe 및 Cu 분말 상에 증착된 Al_2O_3 코팅을 보고한다.
- [0012] 문헌[Moghtaderi et al., "Combustion prevention of iron powders by a novel coating method", Chemical Engineering Technology (2006) 29, No. 1, pages 97 to 103]은 신속한 산화에 대한 보호 장벽을 갖는 미세한 철 분말 입자를 개시하고, 이때 입자는 원자 층 증착 방법을 사용하여 알루미나-기반 초박막(ultra-thin film)으로 개별적으로 코팅된다. 입자와 알루미나 필름 사이의 열팽창 불일치로 인한 균열을 극복하기 위해, 보호 필름이 Al_2O_3 및 ZnS로부터 생성되었다.
- [0013] 문헌[King et al. in "Atomic Layer Deposition of UV-absorbing ZnO films on SiO_2 and TiO_2 nanoparticles using a fluidized bed reactor", Advanced Functional Materials (2008) 18, pages 607 to 615]은 신규한 무기 선스크린 입자로서 UV-차단 화장품용 입자 및 TiO_2 입자를 위해 나노두께의 ZnO 코팅을 SiO_2 구체 상에 적용하는 원자 층 증착을 연구하였다.
- [0014] US 6,613,383 B1, US 6,713,117 B2 및 US 6,913,827 B2는 원자 층 증착 방법을 사용하여 초박형 등각 코팅을 갖는 입자를 개시한다. 니트라이드 입자는 실리카 또는 알루미나로 코팅되고 니트라이드 입자 또는 카바이드 입자는 옥사이드 유리 또는 금속으로 코팅된다. 부동태 코팅된 알루미나, 실리카, 티타니아 또는 제올라이트 입자 뿐만 아니라 옥사이드 코팅으로 코팅된 금속 입자, 촉매 활성 금속으로 코팅된 무기 옥사이드, 무기 니트라이드 또는 제올라이트의 입자, 및 산화로부터 입자를 보호하는 층, 예컨대 실리카 또는 알루미나로 코팅된 금속 또는 세라믹 물질의 나노크기 입자가 기술된다.

발명의 내용

- [0015] 본 발명의 목적은 높은 전기 저항률, 높은 내식성, 높은 열안정성 및 높은 투자율을 갖는 연자성 분말을 제공하는 것이다.

- [0016] 이러한 목적은 코팅된 입자를 포함하는 연자성 분말에 의해 달성되고, 상기 코팅된 입자는 코어 및 셸을 포함하고, 상기 코어는 0.1 μm 내지 100 μm 의 범위의 평균 입자 크기 D_{50} 을 갖고 철을 포함하고, 상기 셸은 20 nm 이하의 두께를 갖고 2개 이상의 고체 옥사이드를 포함하고, 상기 셸은 3개 이상의 층을 포함하고, 상기 셸은 제 1 고체 옥사이드의 하나 초과층 및 제 2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층을 포함하고, 상기 제 1 고체 옥사이드의 하나 초과층 및 상기 제 2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층은 교호하는 방식으로 배열된다. 상기 셸은, 예를 들어 적어도 제 1 고체 옥사이드 및 제 2 고체 옥사이드를 포함할 수 있다. 상기 연자성 분말은 상기 셸이 원자 층 증착(ALD)에 의해 상기 코어 상에 배치되는 공정에 의해 수득가능하다.
- [0017] 추가적으로, 본 발명은 연자성 분말의 코일 코어(coil core), 자기유동 유체(magnetorheological fluid, MRF), 분말 사출 성형(powder injection moulding), 무선 주파수 식별 태그(radio-frequency identification tag) 또는 전자기 차폐(electromagnetic shielding), 및 연자성 분말을 포함하는 전자 컴포넌트를 위한 용도에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명에 따른 셸은 고도로 등각적이고 높은 종횡비 특징부 및 내부 공극을 코팅할 수 있다. 특히, 기체 상 증착 기술로 인해, 전구체 증기가 공극, 균열로 확산되거나 경계를 통해 확산될 수 있기 때문에, 습식 또는 건식 또는 기타 가시선(line of sight) 코팅 공정이 어렵다. 코팅되지 않은 철 영역이 산화와 같은 기체 상 열화에 취약하므로, ALD와 같은 기체 상 기술을 사용하여 이러한 표면을 보호하면 우수한 분말이 생성된다. 셸에 관한 광범위한 화학 및 코어에 관한 광범위한 구조가 가능하다.
- [0019] 셸의 두께는 옹스트롬 수준에서 ALD로 제어할 수 있으며, 그림자 효과가 발생하지 않는다. 또한, 셸의 코팅은 고도로 반복가능하고 확장가능하다. 셸 및/또는 층의 두께를 측정하기 위해, 집속 이온 빔(focused ion beam, FIB)을 사용하여 연자성 분말의 단면을 준비하고, EDXS(에너지 분산형 X-선 분광법, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)에 의해 HAADF-STEM(고각 환상 암시야 - 주사 투과 전자 현미경, High Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscopy)을 사용하여 검사하였다. 샘플의 원소 분포를 매핑(mapping)할 수 있고, 셸 및/또는 층의 화학적 조성을 중량%로 유도할 수 있다. 코어의 입자 크기, 특히 평균 입자 크기 D_{50} 은, 예를 들어 레이저 회절 분석에 의해 결정될 수 있다. 이를 위해, Aqueous 액체 모듈(Modul)을 포함하는 Beckman Coulter의 LS13320 레이저 회절 입자 크기 분석기가 적용될 수 있다. 샘플 준비 동안, 연자성 분말은, 예를 들어 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 포함하는 탈염수에 현탁되고, 이어서 펌프에 의해 측정 셸을 통해 순환된다. 레이저 소스에서 레이저 빔이 측정 셀로 향한다. 각각의 입자는 산란 광을 발생시키며, 이는 검출기에 의해 포착된다. 산란 광 강도는 신호로 변환되고, 이는 광학 모델을 적용한 고해상도 반복 알고리즘에 의해 부피 분포로 변환된다.
- [0020] 셸은 또한 ALD 코팅으로 지칭된다. 셸은 3개 이상의 층을 포함하고, 이때 3개 이상의 층은 각각 2개 이상의 고체 옥사이드 중 하나, 바람직하게는 정확히 하나를 포함한다. 특히, 2개 이상의 층은 각각 2개 이상의 고체 옥사이드의 상이한 고체 옥사이드를 포함한다. 셸은 제 1 고체 옥사이드의 하나 초과층 및 제 2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층을 포함한다. 제 1 고체 옥사이드는 2개 이상의 고체 옥사이드 중 하나이고, 제 2 고체 옥사이드는 2개 이상의 고체 옥사이드 중 하나이다.
- [0021] 얇고, 바람직하게는 구조화된 셸로 인해, 등각 핀홀-부재(pinhole-free) 코팅이 달성되고, 이는 높은 저항률을 보유한다. 2개 이상의 상이한 물질, 즉 2개 이상의 고체 옥사이드의 조합에 의해, 연자성 분말의 상이한 특성이 동시에 개선될 수 있고, 코팅의 균열이 손상되거나 억제될 수 있다.
- [0022] 3개 이상의 층 중 2개의 인접한 층 사이의 계면은 열화로부터 코어를 보호하는 확산 장벽을 구성할 수 있다.
- [0023] 코팅된 입자는 형태가 다를 수 있다. 형태와 관련하여, 당업자에게 공지된 다양한 변형이 가능하다. 상기 코팅된 입자는, 예를 들어 바늘형, 원통형, 판형, 눈물형, 편평형 또는 구형일 수 있다. 다양한 입자 형태를 갖는 입자가 시판된다. 상기 입자가 용이하게 코팅될 수 있는 구형 형태가 바람직하며, 이는 사실상 전류에 대해 더 효과적인 절연을 제공한다. 코어는 바람직하게는 1 μm 내지 20 μm , 더욱 바람직하게는 3 μm 내지 8 μm 의 범위의 평균 입자 크기 D_{50} 을 갖는다.
- [0024] 코어는 바람직하게는 코어에 포함된 철이 CIP이고, 특히 CIP로 이루어지도록 카보닐 철 분말(CIP)을 포함한다. 카보닐 철은, 예를 들어 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 14, page 599] 또는 DE 3 428 121 또는 DE 3 940 347에 기술된 바와 같이, 기체 상의 철 펜타카보닐의 열분해에 의한 공지된 방법에 따라 수득될 수 있으며, 특히 순수한 금속성 철을 포함한다.
- [0025] 카보닐 철 분말은, 저함량의 부차적인 구성요소를 갖고 100 μm 이하의 평균 입자 직경을 갖는 구형 입자로 분

질적으로 이루어진 금속성 철의 회색 미분된 분말이다. 본 발명과 관련하여 바람직한 비-환원된 카보닐 철 분말은 97 중량% 초과(상기 코어의 총 중량 기준)의 철 함량, 1.5 중량% 미만의 탄소 함량, 1.5 중량% 미만의 질소 함량 및 1.5 중량% 미만의 산소 함량을 가진다. 본 발명의 방법에서 특히 바람직한 환원된 카보닐 철 분말은 99.5 중량% 초과(상기 코어의 총 중량 기준)의 철 함량, 0.1 중량% 미만의 탄소 함량, 0.01 중량% 미만의 질소 함량 및 0.5 중량% 미만의 산소 함량을 가진다. 상기 분말 입자의 평균 직경은 바람직하게는 1 μm 내지 10 μm 이고, 이의 비표면적(상기 분말 입자의 BET)은 바람직하게는 0.1 m^2/g 내지 2.5 m^2/g 이다.

[0026] 바람직하게는, 셸은 15 nm 이하, 더욱 바람직하게는 10 nm 이하의 두께를 갖는다. 셸은 바람직하게는 2개 이상의 고체 옥사이드로 이루어진다.

[0027] 셸은 3개 이상의 층을 포함하고, 셸은 제1 고체 옥사이드의 하나 초과와 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층을 포함하고, 이때 제1 고체 옥사이드의 하나 이상의 층 및 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층은 교호하는 방식으로 배열된다. 교호하는 방식은 본 발명의 프레임에서 제1 고체 옥사이드의 일련의 층 및 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층으로서 이해되며, 이때 각각의 옥사이드를 갖는 층의 순서는 코어에서 코팅된 입자의 표면으로 교호한다. 코어는 먼저 제1 고체 옥사이드의 층으로 코팅되고, 이어서, 제2 고체 옥사이드의 층으로 코팅될 수 있다.

[0028] 셸은 2개 이상의 고체 옥사이드 각각의 일련의 다수의 층을 포함할 수 있다. 2개 이상의 고체 옥사이드 각각의 층의 수는 서로 동일할 수 있다.

[0029] 예를 들어, 셸은 제1 고체 옥사이드의 일련의 다수의 층 및 제2 고체 옥사이드의 다수의 층을 포함할 수 있다. 셸에 포함된 제1 고체 옥사이드의 층의 수는 셸에 포함된 제2 고체 옥사이드의 층의 수와 동일할 수 있다. 셸은, 예를 들어 제1 고체 옥사이드의 2개 층 및/또는 제2 고체 옥사이드의 2개 층, 또는 제1 고체 옥사이드의 4개 층 및/또는 제2 고체 옥사이드의 4개 층, 또는 제1 고체 옥사이드의 6개 층 및/또는 제2 고체 옥사이드의 6개 층, 또는 제1 고체 옥사이드의 8개 층 및/또는 제2 고체 옥사이드의 8개 층을 포함할 수 있다. 교호하는 방식의 배열에 따라, 제1 고체 옥사이드의 하나의 층은, 예를 들어 제2 고체 옥사이드의 2개 층 사이에 배열되거나, 제2 고체 옥사이드의 하나의 층은 제1 고체 옥사이드의 2개의 층 사이에 배열된다.

[0030] 예를 들어, 셸은 제1 고체 옥사이드의 2개 층 및 제2 고체 옥사이드의 2개 층을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 코어는 코어 상에 직접 배열되는 제1 고체 옥사이드의 층, 이어서 제2 고체 옥사이드의 층, 이어서 다시 제1 고체 옥사이드의 다른 층, 및 이어서 다시 제2 고체 옥사이드의 다른 층을 포함하는 시퀀스(sequence)에 의해 코팅될 수 있다.

[0031] 셸은 또한 2개 초과와 고체 옥사이드를 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 제3 고체 옥사이드는 제3 고체 옥사이드의 층에 포함되고, 특히 바람직하게는 제3 고체 옥사이드의 층은 제3 고체 옥사이드로 이루어진다.

[0032] 바람직하게는, 셸은 3 내지 20개의 층을 포함한다. 3개 이상의 층 각각의 두께는 바람직하게는 0.1 nm 내지 5 nm, 더욱 바람직하게는 1 nm 내지 3 nm, 예를 들어 2 nm의 범위이다. 전형적으로, 3개 이상의 층 각각의 두께는 ALD 사이클의 수, 공정 온도 및 선택된 전구체에 의해 결정되는 적용된 고체 옥사이드의 화학 구조에 의존한다.

[0033] 바람직하게는, 2개 이상의 고체 옥사이드는 각각 금속, 반금속(metalloid) 또는 전이 금속의 옥사이드이다. 반금속은, 예를 들어 주기율표의 제3 내지 제6 주족으로부터 선택되는 원소이다. 더욱 바람직하게는, 금속은 Al이고, 반금속은 Si이고/거나 전이 금속은 Hf, Zn, Zr, Co, Mn, Ni 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직하게는, 2개 이상의 고체 옥사이드 중 하나 이상은 SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , ZnO, ZrO_2 , CoO, MnO 및 NiO로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 2개 이상의 고체 옥사이드 중 제1 고체 옥사이드는 Al_2O_3 이고/거나 2개 이상의 고체 옥사이드의 제2 고체 옥사이드는 ZrO_2 또는 SiO_2 이거나, 2개 이상의 고체 옥사이드 중 제1 고체 옥사이드는 ZrO_2 또는 SiO_2 이고/거나 2개 이상의 고체 옥사이드의 제2 고체 옥사이드는 Al_2O_3 이다.

[0034] 2개 이상의 고체 옥사이드에 의존하여, 바람직하게는 3개 이상의 층은 각각 무정형, 결정질, 예컨대 다결정질, 또는 이들의 조합이다. 예를 들어, ZrO_2 를 포함하는 층은 다결정질 층이고, TiO_2 를 포함하는 층은 결정질 층이다.

[0035] 본 발명의 맥락에서, 2개 이상의 고체 옥사이드는 각각 서로 상이하다. 2개 이상의 고체 옥사이드는 화학적 조성 및/또는 산화 상태에 따라 서로 상이할 수 있다.

- [0036] 바람직하게는, 하나의 층에서, 2개 이상의 고체 옥사이드 중 하나가 우세하게 존재한다. 따라서, 2개 이상의 고체 옥사이드 각각의 층은 바람직하게는 50 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 10 중량% 미만, 가장 바람직하게는 5 중량% 미만의 다른 고체 옥사이드를 포함한다. 또한, 2개 이상의 고체 옥사이드 각각의 층은 바람직하게는 50 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 90 중량% 초과, 가장 바람직하게는 95 중량% 초과의 2개 이상의 고체 옥사이드의 상응하는 고체 옥사이드를 포함한다. 특히 바람직하게는, 2개 이상의 고체 옥사이드 각각의 층은 2개 이상의 고체 옥사이드의 상응하는 고체 옥사이드로 이루어진다. 특히, 2개 이상의 고체 옥사이드 각각의 층은 2개 이상의 고체 옥사이드의 상응하는 고체 옥사이드의 단층으로 이루어진다. 특히 바람직하게는, 각각의 층에서, 2개 이상의 고체 옥사이드 중 하나가 우세하게 존재한다.
- [0037] 예를 들어, 제1 고체 옥사이드는 제1 고체 옥사이드의 하나 이상의 층에 우세하게 존재하고/거나 제2 고체 옥사이드는 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층에 우세하게 존재한다. 따라서, 제1 고체 옥사이드의 하나 초과의 층은 각각 바람직하게는 50 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 10 중량% 미만, 가장 바람직하게는 5 중량% 미만의 제2 고체 옥사이드를 포함하고, 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층은 바람직하게는 50 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 10 중량% 미만, 가장 바람직하게는 5 중량% 미만의 제1 고체 옥사이드를 포함한다. 상응하게, 제1 고체 옥사이드의 하나 초과의 층은 각각 바람직하게는 50 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 90 중량% 초과, 가장 바람직하게는 95 중량% 초과의 제1 고체 옥사이드를 포함하고, 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층은 바람직하게는 50 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 90 중량% 초과, 가장 바람직하게는 95 중량% 초과의 제2 고체 옥사이드를 포함한다. 특히 바람직하게는, 제1 고체 옥사이드의 하나 초과의 층은 각각 제1 고체 옥사이드로 이루어지고, 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층은 제2 고체 옥사이드로 이루어진다. 예를 들어, 제1 고체 옥사이드의 하나 초과의 층은 각각 제1 고체 옥사이드의 단층으로 이루어지고/거나 제2 고체 옥사이드의 하나 이상의 층은 제2 고체 옥사이드의 단층으로 이루어진다.
- [0038] 바람직하게는, 연자성 분말은 17.5 이상의 비투자율(relative magnetic permeability)을 가지며, 비투자율은 샘플 투자율과 진공 투자율 사이의 비율로 정의된다.
- [0039] 바람직한 양태에서, 제1 고체 옥사이드의 하나 초과의 층은 각각 Al_2O_3 을 포함하고, 제1 고체 옥사이드의 하나 초과의 층 중 하나는 코어에 포함된 철의 일부가 Al_2O_3 과 직접 접촉하도록 코팅된 입자의 코어 상에 직접 배열된다.
- [0040] 코어에 포함되고 코어의 표면에 위치하는 철은 FeO , Fe_2O_3 및/또는 Fe_3O_4 의 형태로 존재할 수 있다.
- [0041] 다른 양태에서, 제1 고체 옥사이드의 하나 초과의 층은 각각 ZrO_2 를 포함하고, 제1 고체 옥사이드의 하나 초과의 층 중 하나는 코어에 포함된 철의 일부가 ZrO_2 와 직접 접촉하도록 코팅된 입자의 코어 상에 직접 배열된다.
- [0042] 한 양태에서, 셀은 2개 이상의 고체 옥사이드를 포함할 수 있고, 이때 제1 고체 옥사이드 및/또는 제2 고체 옥사이드의 농도 구배는 코어로부터 코팅된 입자의 표면까지 바람직하게는 방사 방향으로 셀에 존재한다. 제1 고체 옥사이드의 농도는 코어로부터 코팅된 입자의 표면까지 증가 또는 감소할 수 있고/거나 제2 고체 옥사이드의 농도는 코어로부터 코팅된 입자의 표면까지 증가 또는 감소할 수 있다. 바람직하게는, 제1 고체 옥사이드의 농도는 코어로부터 코팅된 입자의 표면까지 감소하고, 제2 고체 옥사이드의 농도는 코어로부터 코팅된 입자의 표면까지 증가한다.
- [0043] 본 발명은 또한 연자성 분말의 제조 방법에 관한 것이고, 이때 셀은 원자 층 증착(ALD)에 의해 코어 상에 증착된다. 바람직하게는, 3개 이상의 층은 각각 ALD에 의해 제조되고, 더욱 바람직하게는 3개 이상의 층은 각각 ALD의 1회 초과의 사이클에 의해 제조된다. ALD의 하나의 사이클은 2개 이상의 고체 옥사이드 중 하나의 증착을 위한 일련의 교호하는 반쪽 반응의 1회의 수행을 포함한다. 사이클의 수는 온도와 같은 공정 조건, 전구체 선택 및 원하는 층 두께에 의해 결정된다. 예를 들어, ALD의 90회 이하의 사이클, 50회 이하의 사이클 또는 40회 이하의 사이클을 수행하여 3개 이상의 층을 각각 생성할 수 있다. 예시적인 예로서, 제1 고체 옥사이드의 한 층이 상응하는 반쪽 반응을 6회 수행하여 달성되면, ALD 절차를 추가로 6회 반복하고, 이제 다른 반쪽 반응 세트를 사용하여 제2 고체 산화물의 한 층을 달성한다.
- [0044] 예를 들어, 각각 두께가 3.6 nm인 Al_2O_3 의 2개의 층 사이에 배열된, 3.6 nm의 두께를 갖는 ZrO_2 의 층을 포함하는 11 nm의 층 두께를 갖는 셀은, 트라이메틸 알루미늄과 물의 30회의 교호하는 반쪽 사이클 및 이어서 테트라키스(다이메틸아미도) 지르코늄과 물의 30회의 교호하는 반쪽 사이클 및 이어서 트라이메틸 알루미늄과 물의 추가 30회의 교호하는 반쪽 사이클을 이용함으로써, 180°C에서 제조될 수 있다. 각각의 전구체가 포화 상태로 투여되

고 각각의 반쪽 사이클 후에 충분히 긴 퍼지 사이클이 사용된다고 가정된다.

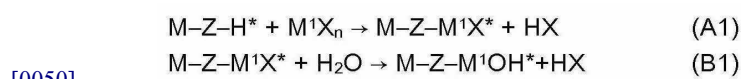
[0045] 더 높은 온도에서 약간 감소하는 성장 속도를 제공하는 특정 전구체를 사용하는 전술한 90회 사이클보다 오히려 총 99회 사이클을 사용하여 250℃에서 유사한 쉘 두께를 얻을 수도 있다. 생성된 층의 밀도 및 이에 따른 장벽 품질은 상이한 증착 온도를 선택함으로써 변경될 수 있다.

[0046] 이에 비해, 200℃에서 제조된 SiO₂의 2개의 3.6 nm 층 사이에 배열된 3.6 nm의 TiO₂를 사용하는 유사하게 두껍고 구조화된 쉘은 바람직하게는 트리스(다이메틸아미도) 실란과 오존의 72회의 교호하는 반쪽 사이클 및 이어서 티타늄(IV) 이소프로폭사이드와 오존의 90회의 교호하는 반쪽 사이클 및 이어서 트리스(다이메틸아미도) 실란과 오존의 추가 72회의 교호하는 반쪽 사이클에 의해 생성된다. 각각의 전구체가 포화 상태로 투여되고 각각의 반쪽 사이클 후에 충분히 긴 퍼지 사이클이 사용되었다고 가정된다.

[0047] ALD는 반응 사이클 당 약 0.3 nm 이하의 두께의 증착물을 형성할 수 있고, 이에 따라 증착물 두께를 극도로 미세하게 제어할 수 있는 수단을 제공한다. 이러한 기술에서, 증착물은, 원하는 두께가 달성될 때까지, 증착된 물질의 추가 층을 순차적으로 증착하기 위해 반복될 수 있는 일련의 2개 이상의 자가-제한 반응으로 형성된다. 일반적으로, 이러한 반응 중 첫 번째는 M-H, M-O-H, M-OH, M-O-OH 또는 M-N-H 기와 같은 일부 작용기를 포함하며, 이때 M은 바람직하게는 입자 표면(바람직하게는 코어의 표면 또는 코어 상에 이미 존재하는 외부 층의 표면)의 금속, 반금속 또는 전이 금속의 원자를 나타낸다. 개별 반응은 유리하게는 개별적으로 그리고 후속 반응을 수행하기 전에 모든 과량의 시약 및 반응 생성물이 제거되는 조건 하에 수행된다.

[0048] 표면에 흡수될 수 있는 휘발성 물질을 제거하기 위해 반응 시퀀스를 개시하기 전에 입자를 처리하는 것이 바람직하다. 이것은 입자를 고온 및/또는 진공에 노출시킴으로써 쉽게 수행된다. 또한, 일부 경우에, 전술한 입자의 표면 상에 바람직한 작용기를 도입하기 위해 전처리 반응이 수행될 수 있다. 코어는 코어 상에 쉘을 증착하기 전에 H₂, H₂O 또는 O₃으로 전처리될 수 있다.

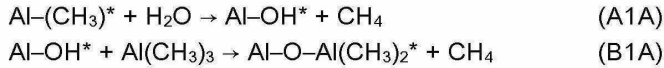
[0049] 2개 이상의 고체 옥사이드는 다음과 같이 2원(AB) 반응 시퀀스를 사용하여 입자 상에 증착될 수 있다. 별표(*)는 입자 표면에 존재하는 원자를 나타내고, Z는 산소 또는 질소를 나타낸다. M¹은 바람직하게는 금속(또는 반금속 또는 전이 금속)의 원자, 특히 3 또는 4의 원자가를 갖는 원자이고, X는 대체가능한 친핵성 기이다. 하기 표시된 반응은 균형이 맞지 않으며, 단지 입자 표면에서의 반응, 즉 층간 또는 층내 반응을 나타내기 위해 의도된다:



[0051] 반응 A1에서, 시약 M¹X_n은 입자 표면의 하나 이상의 M-Z-H* 기와 반응하여 형태 -M¹X를 갖는 신규한 표면 기를 생성한다. M¹은 하나 이상의 Z를 통해 입자에 결합된다. -M¹X 기는 반응 B1에서 물과 반응하여 하나 이상의 하이드록실 기를 재생할 수 있는 부위를 나타낸다. 반응 B1에서 형성된 하이드록실 기는 M¹ 원자의 새로운 층을 부가할 때마다 반응 A1 및 B1이 반복될 수 있는 작용기로 작용할 수 있다. 일부 경우(예컨대, M¹은 규소, 지르코늄, 티타늄, 붕소, 이트륨 또는 알루미늄임), 하이드록실 기는 물로 제거되어, 층내 또는 층간에 M¹-O-M¹ 결합을 형성할 수 있다. 이러한 축합 반응은, 예를 들어 고온 및/또는 감압에서의 어닐링(annealing)에 의해 원하는 경우 촉진될 수 있다.

[0052] 반응식 A1 및 B1(이때, M¹은 Zn임)에 의해 기술된 일반적인 유형의 2원 반응은 문헌[King et al., "Atomic layer deposition of UV-absorbing ZnO films on SiO₂ and TiO₂ nanoparticles using a fluidized bed reactor", Advanced Functional Materials, 2008, 18, pages 607 to 615]에 기술된다. 반응식 A1 및 B1(이때, M¹은 알루미늄임)에 의해 기술된 일반 유형의 2원 반응은, 예를 들어 문헌[Moghtaderi et al., "Combustion prevention of iron powders by a novel coating method", Chemical Engineering Technology, 2006, 29, No. 1, pages 97 to 103]에 기술된다. 또한 다른 고체 옥사이드의 증착에 대한 유사한 반응은 문헌[King et al., "Functionalization of fine particles using atomic and molecular layer deposition", Powder Technology 221 (2012), pages 13 to 25]에 기술된다.

[0053] 알루미늄 층을 생성하는 Al/B1 유형의 특정 반응 시퀀스는 다음과 같다:



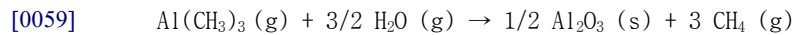
[0054]

[0055] 이러한 특정 반응 시퀀스는 반응이 비교적 낮은 온도에서 잘 진행되기 때문에 알루미늄을 증착하는 데 특히 바람직하다. 이러한 특정 반응 시퀀스는 AB 사이클 당 1.2 Å의 속도로 Al₂O₃을 증착하는 경향이 있다. 트라이메틸 알루미늄(TMA)이 선호되지만 트라이에틸 알루미늄(TEA)을 트라이메틸 알루미늄 대신 사용할 수 있다.

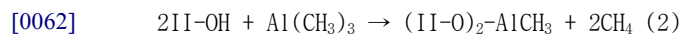
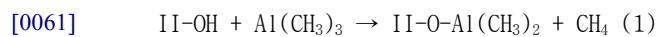
[0056] 상기 반응 시퀀스에서 바람직한 M¹은 Si, Al, Hf, Ti, Zn, Zr, Co, Mn 및 Ni를 포함한다. 적합한 대체가능한 친핵성 기는 선택된 M¹에 따라 달라질 수 있지만, 예를 들어 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 알콕시, 알킬, 아세틸아세토네이트, 사이클로펜타다이엔일, β-다이케토네이트, 아마이드, 아마이드네이트 등을 포함한다. 특히 관심을 끄는 특정 전구체는 트라이메틸 알루미늄(Al(CH₃)₃), 트리(다이메틸아미도) 실란, 테트라에틸 오르토실리케이트(Si(OC₂H₅)₄), 다이에틸 아연, 테트라키스(다이메틸아미도) 지르코늄(IV), 테트라키스(다이메틸아미도) 하프늄(IV), 비스(에틸사이클로펜타다이엔일) 망간(II), 니켈 비스(N,N'-다이-tert-부틸아세트아미디네이트), 테트라키스(다이메틸아미노)티타늄 등이다. H₂O, O₃ 및 H₂O₂는 이러한 ALD 공정에 일반적으로 사용되는 공-반응물이다.

[0057] 상기 언급된 전구체는 단지 예시적인 목적일 뿐이며, 완전한 목록이 되도록 의도된 것은 아니다. 예를 들어, TiO₂ 코팅은 TiCl₄, 티타늄(IV) 이소프로폭사이드 또는 테트라키스(다이메틸아미노)티타늄을 H₂O와 함께 전구체로 사용하여 ALD를 통해 달성할 수 있다. 전구체는 안정성, 증기압, 반응성 및/또는 성장률이 상이할 수 있다. 증기압은 적합한 전구체의 핵심 특징이다. 종종, 전구체는 원하는 반응을 달성하기 위해 생성된 증기압을 증가시키기 위해 가열된다.

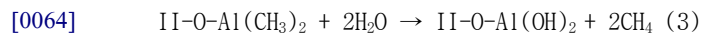
[0058] 예를 들어, Al₂O₃의 증착에 대한 전체 화학량론은 다음과 같이 주어질 수 있고, 이는 문헌[Puurunen, "Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process", Journal of Applied Physics, 97, 121301 (2005)]에 추가로 예시된다:



[0060] 트라이메틸 알루미늄을 사용하여 하이드록실 기가 풍부한 표면에 Al₂O₃을 증착하기 위한 반쪽 반응이라고도 하는 반응은 아래에서 더 정확하게 읽을 수 있고, 이때 "II-"는 하이드록실 기를 함유하는 표면 부위를 나타낸다:



[0063] 반쪽 반응은 메탄을 방출한다. 적절한 퍼징 후, 물 투여를 사용하는 제2 반쪽 반응은 하이드록실이 풍부한 표면을 재생하고 그 과정에서 메탄을 방출하도록 진행된다:



[0065] 2원 반응은 일반적으로 고온, 바람직하게는 300 K 내지 1,000 K, 더욱 바람직하게는 600 K 미만에서 수행된다. 바람직하게는, 코어 상의 셀의 증착, 특히 3개 이상의 층의 증착은 400 K 내지 600 K, 더욱 바람직하게는 500 K 내지 580 K의 증착 온도에서 수행된다.

[0066] 반응 동안 및 반응 사이에, 입자는 전형적으로 반응 생성물 및 미반응 시약을 제거하기에 충분한 조건에 적용된다. 이것은, 예를 들어 입자를 100 Pa 이하와 같은 진공 상태에 둬으로써 수행될 수 있다. 이는 종종 반응 단계 사이에 입자를 불활성 퍼지 가스에 노출시키면서 수행된다. 이러한 퍼지 가스는 또한 입자의 유동화 매질 및 시약의 담체 역할을 할 수 있다. 적합한 퍼지 가스는, 예를 들어 아르곤 또는 질소이다.

[0067] 이러한 ALD 반응은 대기압에서도 수행될 수 있지만, 원하는 코팅을 달성하려면 훨씬 더 많은 부피의 불활성 담체 가스와 퍼지 가스가 필요하다.

[0068] 몇 가지 기술이 반응의 진행 상황을 모니터링하는 데 유용하다. 예를 들어, 투과 푸리에(Fourier) 변환 적외선

기술을 사용하여 진동 분광학 연구를 수행할 수 있다. 질량 분광법은 또한 ALD 반응의 진행 상황을 모니터링하는 데 일반적으로 사용된다. X-선 광전자 분광법은 ALD 코팅된 분말을 평가하는 데 종종 적합할 수 있는 유용하고 표면에 민감한 기술이다.

[0069] 입자에 2개 이상의 고체 옥사이드의 초박 증착물을 적용하는 편리한 방법은 입자의 유동 층을 형성한 다음, 반응 조건 하에 다양한 시약을, 유동 층을 통해 차례로 통과시키는 것이다. 미립자 물질을 유동화시키는 방법은 잘 알려져 있으며, 일반적으로 다공성 플레이트 또는 스크린 상에 입자를 지지하는 것을 포함한다. 유동화 가스는 플레이트 또는 스크린을 통해 위쪽으로 통과하여, 입자를 약간 들어 올리고 층의 부피를 확장한다. 적절한 팽창으로 입자는 유체처럼 행동한다. 유체(기체 또는 액체) 시약은 입자 표면과의 반응을 위해 층에 도입될 수 있다. 유동화 기체는 또한 미반응 시약 및 휘발성 또는 기체 반응 생성물을 제거하기 위한 불활성 퍼지 기체로 작용할 수 있다. 분말의 유동화는 필요하지 않지만, 종종 전구체의 적절한 투여 및 반응물의 제거를 보장하기 위해 선호된다. 겔다트(Geldart) C-형 분말과 같은 응집성 분말의 이동은 추가 진동을 사용하여 개선될 수 있다.

[0070] 반응은 대안적으로 회전하는 원통형 용기 또는 회전하는 튜브에서 수행될 수 있다. 회전 반응기는 입자를 함유하는 중공 튜브를 포함할 수 있다. 반응기는 수평에 대해 소정 각도로 고정될 수 있으며, 입자는 중력 작용을 통해 튜브를 통과할 수 있다. 반응기 각도는 반응기를 통과하는 입자의 유량을 결정한다. 개별 입자를 고르게 분포시키고 모든 입자를 반응물에 노출시키기 위해 반응기를 회전시킬 수 있다. 반응기 설계는 기재 입자가 거의 플러그-유동 조건에서 유동할 수 있도록 하며, 특히 연속 작업에 적합하다. 반응물은 반응기를 통해 개별적으로 및 순차적으로 도입되며, 우선적으로 기질 입자의 방향과 반대 방향으로 도입된다. 본 발명은 비제한적으로 반응기 개념의 예시된 예에 관한 것이다.

[0071] 본 발명에 따른 연자성 분말은 전자 콤포넌트의 제조에 특히 적합하다. 전자 콤포넌트(예컨대, 자성 코어)는, 예를 들어 상기 코팅된 입자를 압축 성형 또는 사출 성형함으로써 수득될 수 있다. 상기 전자 콤포넌트를 제조하기 위해, 상기 연자성 분말은 전형적으로 하나 이상의 유형의 수지, 예컨대 에폭시 수지, 우레탄 수지, 폴리우레탄 수지, 페놀계 수지, 아미노 수지, 규소 수지, 폴리아마이드 수지, 폴리이미드 수지, 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 폴리카보네이트 수지, 노보넨 수지, 스타이렌 수지, 폴리에터 설폰 수지, 규소 수지, 폴리실록산 수지, 불소 수지, 폴리부타다이엔 수지, 비닐 에터 수지, 폴리비닐 클로라이드 수지 또는 비닐 에스터 수지와 함께 혼합된다. 이들 성분을 혼합하는 방법은 제한되지 않으며, 상기 혼합은, 예를 들어 혼합기, 예컨대 리본 블렌더, 텀블러, 나우타(Nauta) 혼합기, 헨셀(Henschel) 혼합기 또는 수퍼 혼합기 또는 반죽 기계(예컨대, 반바리(Banbury) 혼합기), 반죽기, 롤, 반죽기-압출기, 패들 혼합기, 유성식 혼합기 또는 일축 또는 이축 압출기로 수행될 수 있다.

[0072] 성형물을 연자성 분말로부터 제조하기 위한 한 방법은 소위 즉시 압착가능한(ready-to-press) 분말을 포함하며, 이는, 상기 명세서에 따른 수지로 추가로 코팅된, 코팅된 연자성 분말을 함유한다. 상기 즉시 압착가능한 분말은 가열의 존재 또는 부재 하에 금형 내에서 1,000 MPa 이하, 바람직하게는 500 MPa 이하의 압력으로 압착될 수 있다. 압축 후, 상기 성형물은 바람직하게는 경화된다. 상기 연자성 분말을 수지로 코팅하는 방법은, 예를 들어 상기 수지(예컨대, 에폭시 수지)를 용매에 용해시키는 단계, 연자성 분말을 상기 혼합물에 첨가하는 단계, 상기 혼합물로부터 용매를 제거하여 건조 생성물을 수득하는 단계, 및 상기 건조 생성물을 분쇄하여 즉시 압착가능한 분말을 수득하는 단계를 포함한다. 즉시 압착가능한 분말은 바람직하게는 자성 또는 자화성(magnetisable) 성형물을 생성하는 데 사용된다.

[0073] 분말 사출 성형은, 복잡한 금속 부품을 비용 효과적이고 효율적으로 제조하게 한다. 분말 사출 성형은 전형적으로 중합체와 함께 상기 연자성 분말을 화합하고 목적하는 형태로 성형하는 것을 포함한다. 이어서, 표적화된 적용이 요구되는 경우, 상기 중합체는 바람직하게는 제거되고, 성형된 부품은 바람직하게는 소결 단계에서 고체 금속 부품으로 전환된다. 이러한 작업은, 구형 철 입자들이 매우 단단하게 함께 패키징될 수 있기 때문에, 특히 카보닐 철 분말과 잘 맞는다.

[0074] 특히, 상기 연자성 분말의 성형물은 전기 공학에 사용되는 코일 코어 또는 권선틀(coil former)로 사용될 수 있다. 대용 코일 코어 또는 권선틀을 갖는 코일은, 예로서, 전자석으로서, 발전기, 변압기, 인덕터, 랩탑 컴퓨터, 넷북, 휴대 전화, 전기 모터, AC 인버터, 자동차 산업의 전자 콤포넌트, 장난감, 및 자기장 집중기(concentrator)에 사용된다. 전자 콤포넌트는 특히, 전기, 전기-기계 및 자기 장치에 사용되는 자성 코어 부품, 예컨대 전자석, 변압기, 전기 모터, 인덕터 및 자기 조립체이다. 연자성 분말은 또한 자기장 집중기를 생성하는 데 사용될 수 있다.

[0075] 또한, 상기 연자성 분말로 제조된 전자 콤포넌트는 전자 장치 차폐용으로 사용될 수 있다. 상기 용도에서, 복사선의 교호하는 자기장은 상기 분말 입자가 스스로 지속적으로 재배열되게 한다. 결과적인 마찰로 인해, 상기 분말 입자는 전자기파의 에너지를 열로 전환시킨다.

[0076] 연자성 분말의 추가 적용례는 자기유동 유체(MRF)이다.

도면의 간단한 설명

[0077] 본 발명은 다음과 같은 첨부된 개략도 및 이미지를 통해 각각 더 자세히 설명된다.

도 1a 내지 1d는 코어 및 셸을 포함하는 코팅된 입자의 단면을 도시한다.

도 2a 내지 2i는 코어 및 셸을 포함하는 코팅된 입자의 상세한 단면을 도시한다.

도 3은 코어 및 층을 갖는 셸을 포함하는 코팅된 입자의 TEM 이미지를 도시한다.

도 4는 도 3에 따른 코팅된 입자의 EDXS-라인스캔(Linescan)을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 도 1a 내지 1d는 코어(3) 및 셸(5)을 포함하는 코팅된 입자(1)의 단면을 나타낸다. 6개의 상이한 코팅된 입자(1)가 나타나 있다. 모든 코팅된 입자(1)는 철(7)을 포함하는 코어(3)를 갖고 셸(5)의 조성이 다르다.

[0079] 도 1a에 도시된 코팅된 입자(1)는 코어(3) 상에 셸(5)을 갖고, 이때 셸(5)은 제1 고체 옥사이드의 층(13) 및 제2 고체 옥사이드의 층(15)을 포함한다. 제1 고체 옥사이드의 층(13)은 제1 고체 옥사이드(9)를 포함하고 제2 고체 옥사이드의 층(15)은 제2 고체 옥사이드(11)를 포함한다. 또한, 셸(5)은 제1 고체 옥사이드의 층(13)과 제2 고체 옥사이드의 층(15) 사이에 계면(17)을 갖고, 제1 고체 옥사이드(9) 및 제2 고체 옥사이드(11)는 서로 접촉한다.

[0080] 도 1b에 도시된 코팅 입자(1)는 4개의 층(13, 15), 즉 제1 고체 옥사이드(9)를 포함하는 제1 고체 옥사이드의 2개 층(13) 및 제2 고체 옥사이드(11)를 포함하는 제2 고체 옥사이드의 2개 층(15)을 포함하는 셸(5)을 포함한다. 제1 고체 옥사이드의 층(13)은 제2 고체 옥사이드의 층(15)과 교호하는 방식으로 배열된다. 또한, 셸(5)은 3개의 계면(17)을 가지며, 이때 제1 고체 옥사이드의 층(13) 중 하나는 제2 고체 옥사이드의 층(15) 중 하나와 접촉한다.

[0081] 도 1c에 도시된 코팅 입자(1)는 코어(3) 및 셸(5)을 포함하며, 이는 교호하는 방식으로 배열된 제1 고체 옥사이드의 4개 층(13) 및 제2 고체 옥사이드의 4개 층(15)을 포함한다. 셸(5)은 각각 제1 고체 옥사이드의 층(13) 중 하나와 제2 고체 옥사이드의 층(15) 중 하나 사이에 7개의 계면(17)을 갖는다.

[0082] 도 1d에 도시된 코팅 입자(1)는 코어(3) 및 셸(5)을 포함하며, 이는 교호하는 방식으로 배열된 제1 고체 옥사이드의 8개 층(13) 및 제2 고체 옥사이드의 8개 층(15)을 포함한다. 셸(5)은 각각 제1 고체 옥사이드의 층(13) 중 하나와 제2 고체 옥사이드의 층(15) 중 하나 사이에 15개의 계면을 갖는다.

[0083] 도 2a 내지 2i는 철(7)을 포함하는 코어(3) 및 셸(5)을 각각 포함하는 9개의 상이한 코팅된 입자(1)의 상세한 단면을 도시한다. 코팅된 입자(1)는 셸(5)의 조성이 다르며, 이는 더 상세히 표시된다.

[0084] 도 2a에 도시된 코팅된 입자(1)의 단면은 제1 고체 옥사이드(9)를 포함하는 제1 고체 옥사이드의 층(13) 및 제2 고체 옥사이드(11)를 포함하는 제2 고체 옥사이드의 층(15)을 포함하는 셸(5)을 갖는다. 제1 고체 옥사이드의 층(13)은 계면(17)에서 제2 고체 옥사이드의 층(15)과 접촉한다. 또한, 제1 고체 옥사이드의 층(13)은 코어(3) 상에 직접 위치하고, 이어서 제2 고체 옥사이드의 층(15)이 위치한다. 제1 고체 옥사이드의 층(13)의 두께는 제2 고체 옥사이드의 층(15)의 두께보다 우수하다.

[0085] 도 2b에 도시된 코팅된 입자(1)의 단면은 교호하는 방식으로 배열된 제1 고체 옥사이드의 3개 층(13) 및 제2 고체 옥사이드의 3개 층(15)을 포함하는 셸(5)을 갖는다. 제1 고체 옥사이드의 1개 층(13)은 코어(3) 상에 직접 배열된다. 제2 고체 옥사이드의 1개 층(15)은 코팅된 입자(1)의 외부에 배열된다.

[0086] 도 2c에 도시된 코팅된 입자(1)의 표시된 단면은 제1 고체 옥사이드의 3개 층(13) 및 제2 고체 옥사이드의 3개 층(15)의 순서가 역전된다는 점에서 도 2b의 코팅된 입자(1)와 상이하다. 제1 고체 옥사이드의 층(13)과 제2 고체 옥사이드의 층(15)도 교호하는 방식으로 배열되지만, 코어(3) 상에 직접 배열된 제2 고체 옥사이드의 층(15)

5)으로 출발하고, 제1 고체 옥사이드의 층(15)은 코팅된 입자(1)의 외부에 배열된다.

- [0087] 도 2d에 도시된 코팅된 입자(1)의 표시된 도면은 도 2b의 코팅된 입자(1)에 상응하며, 코팅된 입자(1)가 제1 고체 옥사이드의 8개 층(13) 및 제2 고체 옥사이드의 8개 층(15)을 포함하는 차이를 갖는다.
- [0088] 도 2e에 도시된 코팅된 입자(1)의 도면은 도 2c의 코팅된 입자(1)에 상응하며, 코팅된 입자(1)가 제1 고체 옥사이드의 8개 층(13) 및 제2 고체 옥사이드의 8개 층(15)을 포함하는 차이를 갖는다.
- [0089] 도 2f에 도시된 코팅된 입자(1)의 도면은 제1 고체 옥사이드의 4개 층(13) 및 제2 고체 옥사이드의 4개 층(15)을 포함하는 셀(5)을 갖는다. 제2 고체 옥사이드의 1개 층(15)은 코어(3) 상에 직접 배열되고, 제1 고체 옥사이드의 1개 층(13)은 코팅된 입자(1)의 외부에 배열된다. 제2 고체 옥사이드의 층(15)의 두께는 제1 고체 옥사이드의 층(13)의 두께보다 우수하다.
- [0090] 도 2g에 도시된 코팅된 입자(1)의 단면은 제1 고체 옥사이드의 층(13)과 제2 고체 옥사이드의 층(15)의 순서 및 층의 두께가 역전된다는 점에서 도 2f의 코팅된 입자(1)와 상이하다. 제2 고체 옥사이드의 층(15)에 비해 두꺼운 제1 고체 옥사이드의 층(13)은 코어(3) 상에 직접 배열되고, 제1 고체 옥사이드의 층(13)에 비해 얇은 제2 고체 옥사이드의 층(15)은 코팅된 입자(1)의 외부에 배열된다.
- [0091] 도 2h에 도시된 코팅된 입자(1)의 도면은 코어(3)와 셀(5)을 갖는다. 셀(5)은 제1 고체 옥사이드(9) 및 제2 고체 옥사이드(11)를 포함한다. 제1 고체 옥사이드(9) 및 제2 고체 옥사이드(11)는 각각 셀(5)에서 농도 구배를 갖고 배열된다. 제1 고체 옥사이드(9)의 농도는 코어(3)에서 코팅된 입자(1)의 외부로 갈수록 감소하는 반면, 제2 고체 옥사이드(11)의 농도는 코어에서 코팅된 입자(1)의 외부로 갈수록 증가한다.
- [0092] 도 2i에 도시된 코팅된 입자(1)의 단면은 도 2h의 코팅된 입자(1)에 상응하고, 제1 고체 옥사이드(9) 및 제2 고체 옥사이드(11)의 농도 구배가 역전되었다는 차이가 있다. 이러한 셀(5)에서 제1 고체 옥사이드의 농도는 코어(3)에서 코팅된 입자(1)의 외부로 증가하고, 제2 고체 옥사이드(11)의 농도는 코어(3)에서 코팅된 입자(1)의 외부로 감소한다.
- [0093] 도 3은 코어(3) 및 셀(5)을 포함하는 코팅된 입자(1)의 단면의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 도시한다. 셀(7)을 포함하는 코어(3)는 이미지의 왼쪽 하단에 표시된다.
- [0094] 도 3b는 코팅된 입자(1)의 셀(5)의 일부로서 알루미늄을 포함하는 제1 고체 옥사이드(9)의 2개의 조명을 받은 층을 도시한다. 도 3c는 코팅된 입자(1)의 셀(5)의 일부로서 지르코늄을 포함하는 제2 고체 옥사이드(11)의 2개의 조명을 받은 층을 도시한다.
- [0095] 도 3d에서, 알루미늄을 포함하는 제1 고체 옥사이드(9) 및 지르코늄을 포함하는 제2 고체 옥사이드(11)는 코팅된 입자(1)의 완전한 셀(5)이 보이도록 조명된다.
- [0096] 도 4는 도 3에 따른 코팅된 입자의 EDXS-라인스캔을 도시한다. 가로좌표(19) 상에서, 철 코어의 표면을 나타내는 nm 단위의 거리가 제공되는 반면, 세로좌표(21) 상에서, 라인스캔의 순 카운트는 %로 표시된다. 검출된 철(7), 알루미늄(23), 지르코늄(25) 및 산소(29)에 대한 그래프가 표시된다. 각각 알루미늄(23)을 포함하는 2개의 제1층(13) 및 각각 지르코늄(25)을 포함하는 2개의 제2층(15)이 보인다.
- [0097] 실시에 및 비교 실시에
- [0098] 카보닐 철 입자의 코어는 Al_2O_3 또는 ZrO_2 단독으로 원자 층 증착에 의해 코팅되거나, 비교 실시예로서 각각의 옥사이드의 1개 층만을 포함하였다(샘플 2 내지 8 비교). 또한, 카보닐 철 입자의 코어는 Al_2O_3 및 ZrO_2 의 조합(샘플 9 내지 15 비교) 또는 Al_2O_3 및 SiO_2 의 조합(샘플 16 비교)으로 원자 층 증착에 의해 코팅되었다(표 1 참조). 추가적으로, 코팅이 없는 카보닐 철 입자(샘플 1 비교)를 시험하였다.
- [0099] 적용된 고체 옥사이드의 화학적 조성, 셀의 층의 수 및 1개 층의 생성을 위한 ALD 사이클 수 및 증착 온도는 변하였다.
- [0100] 이때, 제1 고체 옥사이드의 층은 코어 상에 직접 배열되고, 이어서 적용가능한 경우 제2 고체 옥사이드의 층이 배열된다. 제1 고체 옥사이드의 층과 제2 고체 옥사이드의 층은 교호하는 방식으로 배열되었다. 코어를 덮고 셀을 형성하는 층의 총량은 제1 고체 옥사이드의 층의 표시된 수와 제2 고체 옥사이드의 층의 표시된 수의 합계이다.
- [0101] 예를 들어, 60 g의 비-코팅된 카보닐 철 분말을 Beneq TFS200 ALD의 유동 층 반응기(FBR)에 위치시켰다. FBR은

180℃로 가열되는 동안 약 100 Pa의 압력으로 배출되었다. 실험 동안, 99.999 몰%의 순도를 갖는 질소가 10 sccm 내지 20 sccm의 범위의 유동으로 FBR을 통해 유도되었다. 또한, FBR은 분말의 이동을 돕기 위해 기계적으로 진동되었다. FBR의 배출 가스는 MKS의 Vision 2000C 사중극자 질량 분광계/잔류 가스 분석기를 사용하여 실시간으로 모니터링되었다. 이러한 조건 하에 분말을 3.5시간(hr) 동안 건조하여 물리흡착된 물을 제거하였다.

[표 1]

샘플	ALD 증착 온도	제 1 고체 옥사이드			제 2 고체 옥사이드		
		화학	층의 수	사이클 수/층	화학	층의 수	사이클 수/층
1	-	-	-	-	-	-	-
2	180°C	Al ₂ O ₃	1	25	-	-	-
3	180°C	ZrO ₂	1	50	-	-	-
4	180°C	Al ₂ O ₃	1	64	-	-	-
5	180°C	Al ₂ O ₃	1	64	-	-	-
6	180°C	ZrO ₂	1	70	-	-	-
7	180°C	Al ₂ O ₃	1	55	ZrO ₂	1	11
8	180°C	Al ₂ O ₃	1	32	ZrO ₂	1	35
9	180°C	Al ₂ O ₃	2	16	ZrO ₂	2	17
10	180°C	Al ₂ O ₃	4	8	ZrO ₂	4	9
11	180°C	Al ₂ O ₃	8	4	ZrO ₂	8	4
12	120°C	Al ₂ O ₃	2	16	ZrO ₂	2	17
13	240°C	Al ₂ O ₃	2	16	ZrO ₂	2	17
14	180°C	ZrO ₂	2	17	Al ₂ O ₃	2	16
15	180°C	ZrO ₂	4	9	Al ₂ O ₃	4	8
16	240°C	Al ₂ O ₃	2	16	SiO ₂	2	27
17	240°C	Al ₂ O ₃	2	24	SiO ₂	2	14

분말 샘플의 경우, TA instruments의 동시 열 분석기 Q600을 사용하여 산화 개시 온도를 측정하였다. 분석기는 온도에 따른 중량 변화를 측정할 수 있는 미세저울 및 노(furnace)로 구성되었다. 분말을 공기 중에서 분 당 20 ℃의 속도로 가열하고, 중량 증가(산화)의 시작을 측정하였다.

선택된 분말을 표 1에 설명된 대로 코팅하고, 인덕터 코어에 압착하여 초기 투자율을 측정하였다. 이러한 코어를 180℃의 오븐에 위치시키고, 생성된 전압 차이를 시간 경과에 따라 모니터링하여 열 안정성을 측정하였다. 이러한 시험에서, 0 V의 전압이 이상적이고, 철 분말을 둘러싸는 전기 절연 층이 존재함을 나타낸다. 대조적으로, 고전압 측정은 절연 셸이 전도성이 되었고 분말의 성능을 손상시켰음을 나타낸다. 추가적으로, 실험 시작 시, 24시간 후, 48시간 후, 72시간 후 및 96시간 후 동일한 샘플에 대해 전압을 모니터링하였다. 측정된 전압이 낮을수록, 샘플의 전기 저항률이 높아졌다.

이러한 분말을 사용하여 생성된 다른 자성 코어를 85% 상대 습도(rH)와 85℃로 유지되는 챔버에 위치시켜 셸의 내식성을 측정하였다. 녹 얼룩의 출현에 대해 코어를 24시간마다 시각적으로 검사하였다. 분말 7, 9, 10 및 17을 사용하여 제조된 코어는, 비코팅된 분말로 제조되거나 비슷한 두께의 단일 옥사이드(예컨대, 분말 3, 4, 5 및 6)를 사용하여 제조된 코어와 대조적으로, 이러한 공격적인 조건 하에 매우 잘 수행되었다. 예를 들어, 샘플 1, 3, 4, 5 및 6으로 제조된 코어는 유의한 표면 녹(노출된 영역의 10% 초과)을 나타냈고, 이는 85℃에서 85% 상대 습도에 노출된 지 불과 24시간 후에 명백하였다. 대조적으로, 분말 7, 9, 10 및 17은 동일한 조건에 96시간 노출 후에도 표면 녹의 증거를 나타내지 않았다. 결과는 수분 유도된 내식성이 열 분석에 의해 결정된 산화 개시 온도와 반드시 상관관계가 있는 것은 아님을 나타낸다.

[0107] [표 2]

번호	셀 두께 [nm]	산화 개시 온도 [°C]	비투자율 [μ/μ_0]
1	-	394	36.0
2	3.0	499	20.0
3	5.0	365	20.4
4	7.0	601	18.3
5	6.7	642	19.6
6	6.8	388	20.1
7	7.0	580	18.5
8	8.1	527	20.2
9	7.4	546	19.8
10	8.8	572	19.1
11	8.1	584	19.6
12	9.0	557	19.5
13	7.2	568	20.4
14	8.6	626	20.0
15	7.9	610	19.7
16	7.2	642	18.8
17	6.9	643	18.5

[0108]

[0109] 표 2에서, 비투자율은 진공 투자율(μ_0)을 기준으로 한다.

[0110] [표 3]

번호	전압 (0 hr) [V]	전압 (24 hr) [V]	전압 (48 hr) [V]	전압 (72 hr) [V]	전압 (96 hr) [V]	85°C/85%rH 내식성 [시각적으로 평가됨]
1	0	>290	-	-	-	불량
2	-		-	-	-	-
3	0	254	>254	>254	>254	불량
4	0	52	>210	-	-	불량
5	0	226	-	-	-	불량
6	0	41	178	249	-	불량
7	0	0.45	48	160	202	우수
8	0	7	203	242	-	-
9	0	0.15	31	170	218	우수
10	0	1.50	53	169	223	우수
11	0	77	188	248	-	
17	0	223	278	-	-	우수

[0111]

[0112] 표 2 및 3에 예시된 바와 같이, 코팅된 입자의 셀에서 2개 이상의 고체 옥사이드의 존재는 높은 전기 저항률(저 전압) 및/또는 우수한 내식성을 유도하였다. 동시에, 코팅된 입자는 여전히 우수한 투자율을 보유하였다.

[0113] 또한, FIB(집속 이온 빔)를 사용하여 분말의 단면을 준비하고, EDXS에 의해 F-STEM을 사용하여 검사하여 샘플의 원소의 분포를 매핑할 수 있다. 샘플 7을 분석한 결과, 코어를 나타내는 철 입자가 약 2 nm의 두께의 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄 및 지르코니아의 교호하는 층으로 균일하게 코팅된 것으로 나타났다.

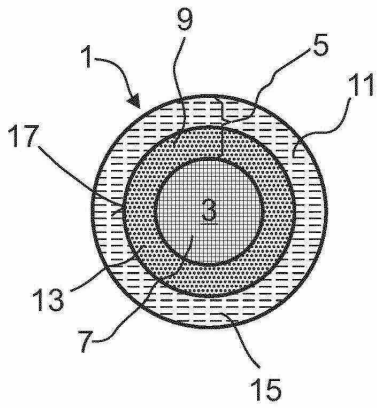
부호의 설명

[0114]

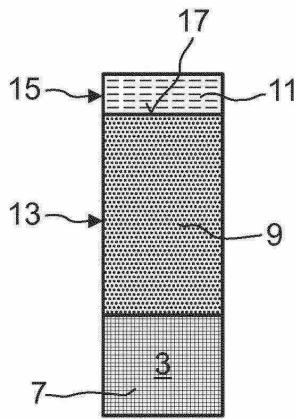
- 1: 코팅된 입자
- 3: 코어
- 5: 셸
- 7: 철
- 9: 제1 고체 옥사이드
- 11: 제2 고체 옥사이드
- 13: 제1 고체 옥사이드의 층
- 15: 제2 고체 옥사이드의 층
- 17: 계면
- 19: 가로좌표
- 21: 세로좌표
- 23: 알루미늄
- 25: 지르코늄
- 29: 산소

도면

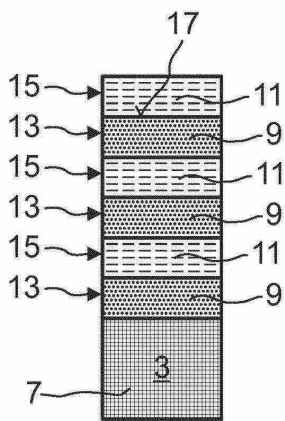
도면1a



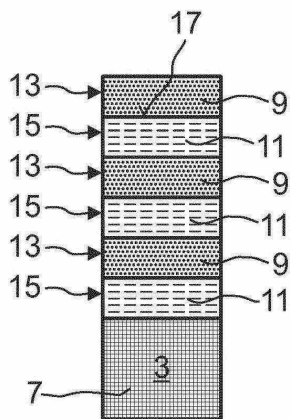
도면2a



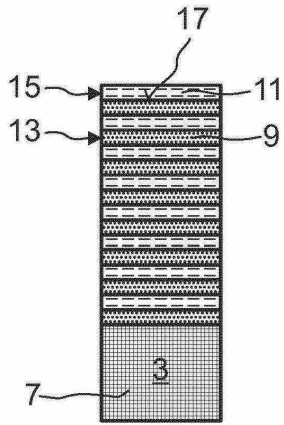
도면2b



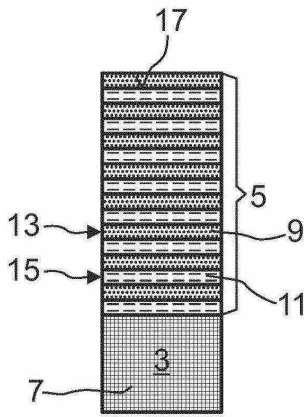
도면2c



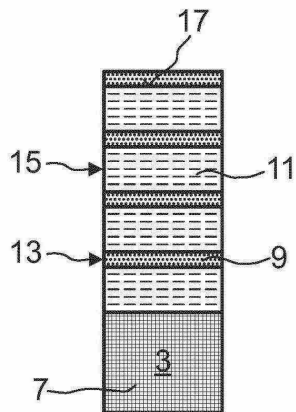
도면2d



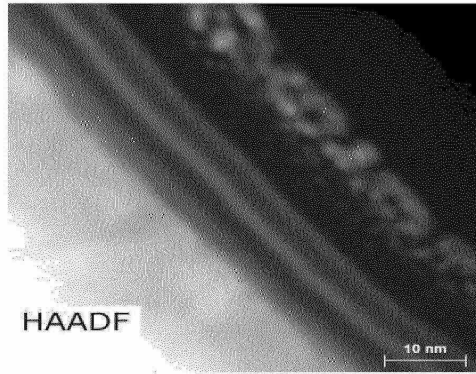
도면2e



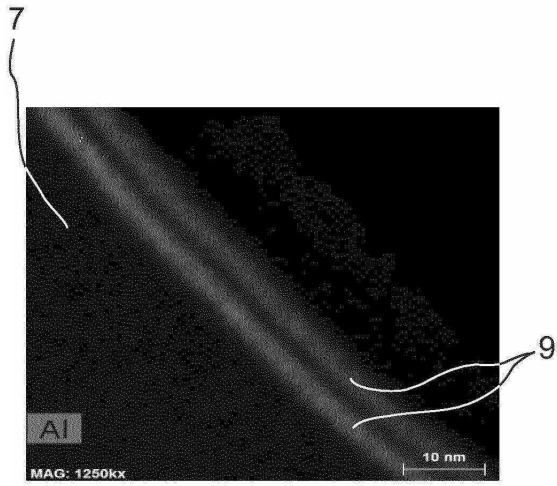
도면2f



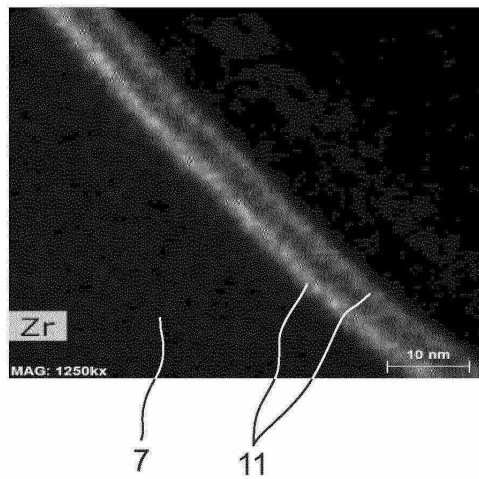
도면3a



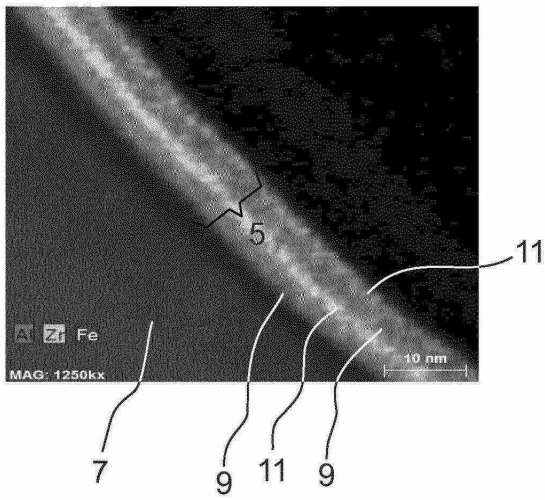
도면3b



도면3c



도면3d



도면4

