

(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
2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/109561 A1

(51) 国際特許分類:

B22F 3/00 (2006.01) H01F 1/26 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) H01F 1/33 (2006.01)
B22F 3/02 (2006.01) H01Q 1/52 (2006.01)
B22F 3/26 (2006.01) H01Q 7/08 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/006447

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 27 日(27.11.2009)

(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 2009-078337 2009 年 3 月 27 日(27.03.2009) JP
特願 2009-269913 2009 年 11 月 27 日(27.11.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)
[JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 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): 米津麻紀 (YONETSU, Maki). 末綱倫浩 (SUETSUNA, Tomohi-

ro). 原田耕一 (HARADA, Koichi). 末永誠一 (SUE-NAGA, Seichi). 村井伸次 (MURAI, Shinji). 堀田康之 (HOTTA, Yasuyuki). 高橋利英 (TAKAHASHI, Toshihide). 江口朋子 (EGUCHI, Tomoko). 塩川教次 (SHIOKAWA, Noritsugu).

(74) 代理人: 松山允之, 外 (MATSUYAMA, Masayuki et al.); 〒2200004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目 9 番 4 0 号 銀洋ビル 4 0 3 号室 Kanagawa (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

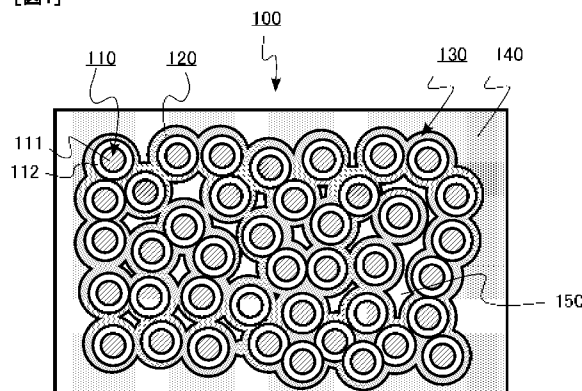
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,

[続葉有]

(54) Title: CORE-SHELL MAGNETIC MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING CORE-SHELL MAGNETIC MATERIAL, DEVICE ELEMENT, AND ANTENNA DEVICE

(54) 発明の名称: コアシェル型磁性材料、コアシェル型磁性材料の製造方法、デバイス装置、およびアンテナ装置

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a core-shell magnetic material which has excellent characteristics in a high frequency region, especially in the GHz range, while exhibiting high environmental resistance. The core-shell magnetic material is characterized in that a plurality of core-shell magnetic particles are each composed of a magnetic member, which is bound by a binder that is composed of a first resin, and a coating layer that covers the surface of the magnetic member and is composed of a second resin that is different from the first resin, that each core-shell magnetic particle contains a magnetic metal particle and a covering layer that covers at least a part of the surface of the magnetic metal particle, that the magnetic metal particle contains at least one magnetic metal selected from a group consisting of Fe, Co and Ni, and that the covering layer is composed of an oxide, nitride or carbide which contains at least one magnetic metal.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/109561 A1



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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

高い周波数帯域、特に GHz 帯域で優れた特性を有し、かつ、高い耐環境性を備えるコアシェル型磁性材料を提供する。複数のコアシェル型磁性粒子が第 1 の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、磁性部材表面を被覆し、第 1 の樹脂と異なる第 2 の樹脂からなる被膜層とを備え、コアシェル型磁性粒子が、磁性金属粒子と磁性金属粒子の少なくとも一部の表面を被覆する被覆層を含み、磁性金属粒子が、Fe, Co, Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの磁性金属を含み、被覆層が磁性金属を少なくとも 1 つ含む酸化物、窒化物または炭化物からなることを特徴とするコアシェル型磁性材料。

明 細 書

発明の名称：

コアシェル型磁性材料、コアシェル型磁性材料の製造方法、デバイス装置、およびアンテナ装置

技術分野

[0001] 本発明は、高周波用の磁性材料、およびその製造方法、磁性材料を用いたデバイス装置、およびアンテナ装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、磁性材料は電磁波吸収体、磁性インク、インダクタンス素子等のデバイス装置の部品に適用され、その重要さが年々増大している。これらの部品は、磁性材料の有する透磁率実部（比透磁率実部） μ' または透磁率虚部（比透磁率虚部） μ'' の特性を目的に応じて利用する。

[0003] 特許文献1には、高周波用に用いる磁性材料として、金属微粒子が無機材料で多層に被覆されたコアシェル型磁性材料が開示されている。

[0004] 磁性材料には、その用途によっては、使用時の特性の経時変化を抑制するため高い耐環境性が要請される。特に、コアシェル型磁性材料では、内部（コア）の金属微粒子の酸化を抑制することが重要である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-97123号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記事情を考慮してなされたものであり、その目的とするところは、高い周波数帯域、特にGHz帯域で優れた特性を有し、かつ、高い耐環境性を備えるコアシェル型磁性材料等、コアシェル型磁性材料等の製造方法、デバイス装置、およびアンテナ装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の一態様のコアシェル型磁性材料は、複数のコアシェル型磁性粒子が第1の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、前記磁性部材表面を被覆し、前記第1の樹脂と異なる第2の樹脂からなる被膜層とを備え、前記コアシェル型磁性粒子が、磁性金属粒子と前記磁性金属粒子の少なくとも一部の表面を被覆する被覆層を含み、前記磁性金属粒子が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属を含み、前記被覆層が前記磁性金属を少なくとも1つ含む酸化物、窒化物または炭化物からなることを特徴とする。
- [0008] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記第2の樹脂の酸素透過係数は、前記第1の樹脂の酸素透過係数よりも小さいことが望ましい。
- [0009] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記第2の樹脂の吸水率は、前記第1の樹脂の吸水率よりも低いことが望ましい。
- [0010] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記第2の樹脂の酸素透過係数は、 $1.70 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下であることが望ましい。
- [0011] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記第1の樹脂が、PVB、PVA、エポキシ系、ポリブタジエン系、テフロン（登録商標）系、ポリスチレン系から選ばれる樹脂であって、前記第2の樹脂がPVB、エポキシ系、テフロン（登録商標）系から選ばれる樹脂であることが望ましい。
- [0012] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記磁性部材が、さらに、前記磁性金属粒子間の少なくとも一部に存在し、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属を含む酸化物粒子、窒化物粒子または炭化物粒子を含むことが望ましい。
- [0013] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記コアシェル型磁性粒子の少なくとも一部表面に、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアミノ基を含む高分子化合物を有することが望ましい。

- [0014] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記第1の樹脂が、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアミノ基を含む高分子化合物を含有することが望ましい。
- [0015] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記第1の樹脂または第2の樹脂が、分子鎖中に存在する水酸基が繰り返し単位につき30%以下であることが望ましい。
- [0016] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記第1の樹脂は、炭化水素鎖が主骨格となるポリビニル系高分子化合物であり、前記第2の樹脂は、エポキシ樹脂であることが望ましい。
- [0017] 上記態様のコアシェル型磁性材料において、前記第1の樹脂は、ポリビニル骨格内に少なくともブチラルユニットを含んでなる高分子化合物であり、前記第2の樹脂は、酸無水物を硬化剤成分としたエポキシ樹脂であることが望ましい。
- [0018] 本発明の一態様のコアシェル型磁性材料の製造方法は、磁性金属と非磁性金属からなる磁性金属粒子を製造する工程と、前記磁性金属粒子を酸化、窒化または炭化しコアシェル型粒子を形成する工程と、前記コアシェル型磁性粒子を第1の樹脂を含む液に混合し混練物を生成する工程と、前記混練物を成型し磁性部材を形成する工程と、前記磁性部材の表面に第2の樹脂を含浸し被膜層を形成する工程とを備え、前記磁性金属が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属であり、前記非磁性金属が、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属であることを特徴とする。
- [0019] 上記態様のコアシェル型磁性材料の製造方法において、前記磁性金属粒子を製造する工程において、原料として磁性金属と非磁性金属の固溶体粉末と非磁性金属粉末とを用いることが望ましい。
- [0020] 上記態様のコアシェル型磁性材料の製造方法において、前記被膜層を形成する工程は、減圧下で行うことが望ましい。

- [0021] 本発明の一態様のコアシェル型磁性材料の製造方法は、磁性金属と非磁性金属からなる磁性金属粒子を製造する工程と、前記磁性金属粒子を酸化、窒化または炭化しコアシェル型磁性粒子を形成する工程と、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアルキルアミノ基を含む高分子化合物と、炭化水素鎖が主骨格となる高分子化合物が含まれる溶媒中に前記コアシェル型磁性粒子を混合し、前記溶媒中で前記コアシェル型磁性粒子を分散させた分散液を生成する工程と、前記分散液を成型し膜化する工程とを備え、前記磁性金属が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属であり、前記非磁性金属が、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属であることを特徴とする。
- [0022] 上記態様のコアシェル型磁性材料の製造方法において、溶媒の20℃における蒸気圧が10mmHg以上であることが望ましい。
- [0023] 本発明の一態様のデバイス装置は、上記態様のコアシェル型磁性材料を有することを特徴とする。
- [0024] 本発明の一態様のアンテナ装置は、上記態様のコアシェル型磁性材料を有することを特徴とする。
- [0025] 本発明の一態様のアンテナ装置は、有限地板と、前記有限地板上方に設けられ、一辺が前記有限地板に接続され、前記一辺と略平行な屈曲部を備える矩形導体板と、前記有限地板上方に前記有限地板と略平行に配置され、前記一辺に略垂直方向に延伸し、給電点が前記矩形導体板の前記一辺に対向する他辺の近傍に位置するアンテナと、前記有限地板と前記アンテナとの間の少なくとも一部の空間に設けられる磁性体と、を有し、前記磁性体が上記態様のコアシェル型磁性材料であることを特徴とする。
- [0026] 本発明の一態様のアンテナ装置は、上記態様のコアシェル型磁性材料を有し、前記コアシェル型磁性材料の周りに形成されるアンテナエレメントを備えることを特徴とする。
- [0027] 本発明の一態様のアンテナ装置は、上記態様のコアシェル型磁性材料を有

し、前記コアシェル型磁性材料の周りに形成されるアンテナエレメントを備え、前記コアシェル型磁性材料と前記アンテナエレメントの間に、所定の間隔を形成することを特徴とする。

[0028] 本発明の一態様のアンテナ装置は、上記態様のコアシェル型磁性材料を有し、前記コアシェル型磁性材料の周りに形成されるアンテナエレメントを備え、前記磁性部材と前記アンテナエレメントの間に、所定の間隔を形成し、前記間隔は、0.01 mm以上1 mm以下であることを特徴とする。

[0029] 本発明の一態様のアンテナ装置は、上記態様のコアシェル型磁性材料を有し、前記コアシェル型磁性材料の周りに形成されるアンテナエレメントを備え、前記コアシェル型磁性材料と前記アンテナエレメントの間に、前記コアシェル型磁性材料より低誘電率の誘電体が挿入されることを特徴とする。

[0030] 本発明の一態様の磁性材料は、複数の非コアシェル型磁性粒子が第1の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、前記磁性部材表面を被覆し、前記第1の樹脂と異なる第2の樹脂からなる被膜層とを備え、前記第1の樹脂は、炭化水素鎖が主骨格となるポリビニル系高分子化合物であり、前記第2の樹脂は、エポキシ樹脂であり、かつ前記磁性粒子が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属を含むことを特徴とする。

[0031] 本発明の一態様の磁性材料は、複数の非コアシェル型磁性粒子が第1の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、前記磁性部材表面を被覆し、前記第1の樹脂と異なる第2の樹脂からなる被膜層とを備え、前記第1の樹脂は、ポリビニル骨格内に少なくともブチラールユニットを含んでなる高分子化合物であり、前記第2の樹脂は、酸無水物を硬化剤成分としたエポキシ樹脂であり、かつ前記磁性粒子が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、高い周波数帯域、特にGHz帯域で優れた特性を有し、かつ、高い耐環境性を備えるコアシェル型磁性材料等、コアシェル型磁性材料等の製造方法、デバイス装置、およびアンテナ装置を提供することが可能

となる。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1] 第 1 の実施の形態のコアシェル型磁性材料の模式断面図である。
- [図2] 第 2 の実施の形態のコアシェル型磁性材料の模式断面図である。
- [図3] 第 3 の実施の形態のコアシェル型磁性材料の模式断面図である。
- [図4] 第 8 の実施の形態のアンテナ装置の構成図である。
- [図5] 第 9 の実施の形態のアンテナ装置の構成図である。
- [図6] 第 9 の実施形態のアンテナ装置の第 1 の変形例の構成図である。
- [図7] 第 9 の実施形態のアンテナ装置の第 2 の変形例の構成図である。
- [図8] 第 10 の実施形態のアンテナ装置の構成図である。
- [図9] 第 10 の実施形態のアンテナ装置の詳細説明図である。
- [図10] 第 11 の実施形態のアンテナ装置の詳細説明図である。
- [図11] 第 12 の実施形態のアンテナ装置の詳細説明図である。

発明を実施するための形態

- [0034] 以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

- [0035] (第 1 の実施の形態)

本実施の形態のコアシェル型磁性材料は、複数のコアシェル型磁性粒子が第 1 の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、この磁性部材表面を被覆し、第 1 の樹脂と異なる第 2 の樹脂からなる被膜層とを備えている。そして、これらのコアシェル型磁性粒子が、磁性金属粒子（コア）と磁性金属粒子の少なくとも一部の表面を被覆する被覆層（シェル）を含み、磁性金属粒子が、Fe, Co, Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの磁性金属を含み、被覆層が磁性金属を少なくとも 1 つ含む酸化物、窒化物または炭化物からなる。

- [0036] 本明細書中でコアシェル型磁性粒子とは、粒子の表面に対して 50% 以上 100% 以下の範囲でシェル組成により被覆されている状態の磁性粒子である。すなわち、シェル組成の被覆率が 50% 以上 100% 以下の範囲の磁性粒子である。粒子の形状は球形が好ましいが、角型でも構わない。また、繋

がった粒子は粒子１個とする。被覆率の測定は、例えば、透過型電子顕微鏡により粒子を観察し、２０個以上の粒子に対する被覆率を測定する。その測定の平均値を粒子の被覆率とする。また、コアシェル型磁性粒子以外の磁性粒子を非コアシェル型磁性粒子と称するものとする。

[0037] 図１は、本実施の形態のコアシェル型磁性材料の模式断面図である。コアシェル型磁性材料１００は、例えば、１０ｎｍ～３０ｎｍ程度のナノメートルオーダーのサイズの複数のコアシェル型磁性粒子（またはコアシェル型ナノ磁性粒子）１１０同士が、第１の樹脂からなる結合材１２０によって結合されることで形成された磁性部材１３０を有している。また、この磁性部材１３０表面を被覆し、第１の樹脂と異なる第２の樹脂からなる被膜層１４０とを備えている。

[0038] そして、これらのコアシェル型磁性粒子１１０が、磁性金属粒子（コア）１１１と磁性金属粒子の少なくとも一部の表面を被覆する被覆層１１２（シェル）を含み、磁性金属粒子１１１が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも１つの磁性金属を含み、被覆層が磁性金属を少なくとも１つ含む酸化物、窒化物または炭化物からなる。

[0039] コアシェル型磁性粒子を磁性材料に用いる場合、コアの磁性金属粒子が酸化されると、その磁性特性、例えば透磁率変動する。したがって、磁性金属粒子の酸化を防止することが重要である。そこで、磁性金属粒子の表面に被覆層（シェル）を設けることで、磁性金属粒子の酸化を抑制している。

[0040] もっとも、例えば、高温多湿のような厳しい環境下で使用する機器に磁性材料が搭載される場合、被覆層（シェル）だけでは磁性金属粒子の酸化抑制効果が十分確保できない場合がある。

[0041] 本実施の形態のコアシェル型磁性材料１００は、上記構成を有することにより、高い周波数帯域、特にGHz帯域で優れた特性を有するコアシェル型磁性材料が実現される。さらに、磁性部材１３０の表面を被膜層１４０で覆うことにより、磁性部材１３０内部への酸素や水蒸気の侵入を防ぐことで、磁性金属粒子の酸化を一層防止する。よって、高い周波数帯域、特にGHz

帯域で優れた特性を有し、かつ、高い耐環境性を備えるコアシェル型磁性材料が実現できる。

[0042] 被膜層 140 は、磁性部材 130 の外表面を完全に覆っていることが、耐酸化性を確保する観点から望ましい。また、磁性部材 130 内の空隙部 150 も、被膜層 140 を構成する第 2 の樹脂で充填することが、より耐酸化性を向上させ、かつ、磁性材料 100 の機械的強度を向上させる観点から望ましい。

[0043] 被膜層を構成する絶縁材料としては、エポキシ樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂、ABS 樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリベンゾシクロブテン樹脂、ポリアリーレンエーテル樹脂、ポリシロキサン樹脂、シアネートエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素系樹脂、液晶ポリマー、シアノアクリレート系樹脂、ポリアミド樹脂、ニトリルブタジエン系ゴム、スチレンブタジエン系ゴム、フェノール樹脂、アミド系樹脂、イミド系樹脂から選ばれる少なくとも一種からなる選択されると好適である。具体的には PVB、PVA、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリエステル、PVP、或いはそれらの共重合体が用いられる。

[0044] また、本実施の形態の磁性材料を構成する第 1 の樹脂、および第 2 の樹脂において、以下に示すような無機材料を含有していても良く、例えばエポキシ樹脂に Al_2O_3 を分散させた形態をとっても良い。また、酸化物、窒化物、炭化物などの無機材料を含有していても良い。具体的には Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 、 SiC などが例としてあげられる。本実施の形態の低誘電率磁性材料は必要とされる周波数帯での誘電率が小さいことが特長であるため含有される無機材料の誘電率が小さいことが好ましい。含有させる方法としては混合時に添加しても良いし、成型時に添加しても良い。また、原料に不純物として含有されるもの、または粒子をコアシェル化する際に生成させた粒子を用いても良い。

- [0045] 更に、樹脂のガラス転移温度は、コアシェル型磁性材料の信頼性の観点から、60℃以上であることが好ましく、より好ましくは85℃以上であることが好ましいがこれに限定されるものではない。
- [0046] 第1の樹脂および第2の樹脂には、例えば、ポリビニルブチラル樹脂（PVB）、ポリビニルアルコール系（PVA）、エポキシ系、ポリブタジエン系、テフロン（登録商標）系、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂、ABS樹脂、ニトリルブタジエン系ゴム、スチレンブタジエン系ゴム、フェノール樹脂、アミド系樹脂、イミド系樹脂、或いはそれらの共重合体を用いられる。
- [0047] 第1の樹脂には、成型性のほかに、85℃以上の耐熱性、高周波における低誘電率が求められる。もっとも、誘電率はデバイスに応じて求められる値が異なる。一般には低誘電率が好ましいが、例えば超小型化アンテナ基板等に用いる場合は、高誘電率である方が波長短縮効果による小型化が促進でき好ましい。また広帯域アンテナ基板等に用いる場合は、低誘電率である方が好ましい。よって、用いるデバイスに応じて適当な誘電率の樹脂を選定する必要がある。以下では低誘電率が求められるデバイスに使用することを想定して説明する。
- [0048] 第2の樹脂は、磁性金属粒子の酸化による特性劣化を抑えるための保護膜としての効果が求められる。このため、高い耐熱性、高い機械的強度のほか、低酸素透過性、低水蒸気透過性、低吸湿性（低吸水性）であることが望ましい。
- [0049] したがって、第2の樹脂の酸素透過係数は、第1の樹脂の酸素透過係数よりも小さいことが望ましい。また、第2の樹脂の吸水率は、前記第1の樹脂の吸水率よりも低いことが望ましい。
- [0050] 特に、酸素透過係数は、 $1.70 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下であることが望ましい。酸素透過係数が、 $1.70 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ より大きい場合、酸素が被膜層を通過し、内部

のコアシェル型磁性粒子を酸化し透磁率の低下を招くおそれがある。このため、高い信頼性を得るには、上記数値範囲が望ましい。

[0051] 酸素透過係数に関しては、C. J. Major, et al., Modern Plastics, 39, 135 (July 1962), A. Lebovits, Modern Plastics, 43, 139 (March 1966)に記載の方法により測定可能である。また、吸水率は、JIS-K-6911に規定の方法により測定可能である。

[0052] さらに、第1の樹脂、第2の樹脂ともに高周波における誘電率の実数部および誘電損失（誘電率の虚数部／誘電率の実数部）が低いことが求められる。具体的には、誘電率が50以下、より好ましくは20以下であり、誘電損失が20%以下、より好ましくは10%以下である。誘電率が大きいと、高周波におけるアンテナ特性が低下するために、小さければ小さい程好ましい。

[0053] 以上の観点から、第1の樹脂にはポリオレフィン系樹脂、ポリビニル系樹脂、PVB、PVA、ポリシクロオレフィン系樹脂、ポリアセタール系、エポキシ系、ポリブタジエン系、テフロン（登録商標）系、ポリスチレン系樹脂の単独重合体、および共重合体から選ばれる樹脂を用い、第2の樹脂にはPVB、エポキシ系樹脂、テフロン（登録商標）系樹脂、液晶ポリマー、シアノアクリレート系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン、エチルセルローズ、ポリビニルアセテート、ポリアクリロニトリル、PET、ポリフェニルエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂の単独重合体、および共重合体から選ばれる樹脂を用いることが望ましい。

[0054] より好ましくは、第1の樹脂にはポリビニル系樹脂、第2の樹脂にはエポキシ系樹脂、より好ましくは、第1のポリビニル系樹脂において、少なくともブチラールユニットを有するポリビニルブチラール樹脂、第2の樹脂にはエポキシ系樹脂である。

[0055] 第1の樹脂に用い得るポリビニル系樹脂は、一般的にポリ酢酸ビニルより鹼化反応で得られるポリビニルアルコールから、さらにアセタール化反応に

より、ポリマーを構成するユニットの少なくとも1部がアセタール化されたポリマーを用いる。アセタール化反応工程は、ポリビニルアルコールとアルデヒドとを酸触媒存在下でアセタール化させる工程である。ここで用いられるアルデヒドは、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド等の脂肪族アルデヒド類や、シクロヘキシルアルデヒド等の脂環族アルデヒド類や、フルフラール、チオフェン-2-カルバルデヒド等の複素環族アルデヒド類や、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等の芳香族アルデヒド類、またこれらに対し、ノルボルニル、シクロペンタジエニル、アダマンチル等の脂環族を置換基として備えたアルデヒド類等を用いることができる。また、上記アルデヒドは単独で使用しても良いし、必要に応じ2種以上を併用しても良い。そして、上記アルデヒドのなかでも、好適には、少なくともブチルアルデヒドを用いて、分子鎖中にブチラールユニットを有するポリマーとすることが望ましい。

[0056] この時、残存するビニルアルコールユニットは、ポリマーユニット中30 unit %以下であることがさらに望ましい。ビニルアルコールユニットが30 unit %を超えると、吸水率や誘電率が大きくなり、磁性材料の特性、信頼性が損なわれるので好ましくない。

[0057] 第2の樹脂に用い得るエポキシ系樹脂は、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤からなる組成物である。このうちエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有しているエポキシ樹脂であれば特に限定されない。

[0058] 具体的には例えば、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール系のノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、

脂環式エポキシ樹脂、トリまたはテトラ（ヒドロキシフェニル）アルカンから誘導されるエポキシ化合物、ビスヒドロキシビフェニル系エポキシ樹脂、ジヒドロキシジフェニルメタン系エポキシ樹脂、フェノールアラルキル樹脂のエポキシ化物、複素環式エポキシ樹脂、芳香族ジグリシジルアミン化合物などを用いることができる。

[0059] これらのエポキシ樹脂は2種以上を混合して用いても良い。なお、これらのエポキシ樹脂は常温で液状であることが好ましい。また、上述したエポキシ樹脂のうちのビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いた場合には、樹脂組成物の粘度が下がり、かつ貯蔵安定性にも優れていることから、エポキシ樹脂を混合する場合にはビスフェノールF型エポキシ樹脂をエポキシ樹脂マトリクス of の少なくとも1つとして用いることが好ましい。

[0060] 本実施の形態において用いられる硬化剤は、特に制限されるものではないが、樹脂組成物の流動性を考慮した場合、酸無水物硬化剤が最も好ましい。具体的には例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸などを用いることができる。

[0061] これらの酸無水物は2種以上を混合して用いても良い。なお、これらの酸無水物は常温で液状であることが好ましい。また、これらの酸無水物硬化剤と共に、流動性や貯蔵安定性を損なわない範囲で、他の硬化剤を併用することができる。

[0062] 他の硬化剤としては、具体的には例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリトメット酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸などの常温で固体の酸無水物；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、*t*-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールクレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA、ナフトール系ノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂およびこれらのアリル基導入化合物；ポリパラ

オキシスチレン；2, 2'-ジメトキシ-p-キシレンとフェノールモノマーとの縮合重合化合物などのフェノールアラルキル樹脂；ジシクロペンタジエン-フェノール重合体；トリス（ヒドロキシフェニル）アルカンなどの多官能フェノール樹脂；テルペン骨格を有するフェノール樹脂などを用いることができる。

[0063] これらの硬化剤は2種以上を用いても良い。硬化剤の配合量は特に制限されるものではないが、エポキシ樹脂と硬化剤との当量比（硬化剤の反応基／エポキシ基）を0.5～1.5の範囲にすることが望ましい。この当量比が0.5未満では硬化反応が十分に起こりにくくなり、一方、1.5を超えると硬化物の物性、特に耐湿性が低下する恐れがあるからである。なお、当量比のより好ましい範囲は0.8～1.2である。

[0064] 本実施の形態において用いられる硬化促進剤は、60℃以上の温度で触媒活性を示す潜在性触媒であれば任意の化合物を用いることができ、特に制限されない。触媒活性を示す温度が60℃未満であると、樹脂組成物の貯蔵安定性が著しく低下してしまい長期間安定に保存できなくなる。これに加えて60℃未満であると、磁性材料に被覆する工程において、樹脂の流動中に粘度が上昇して成形性が損なわれる。

[0065] このような潜在性の硬化促進剤としては、具体的には例えば、ジシアンジアミド、高融点イミダゾール化合物、有機酸ジヒドラジド類、アミノマレオニトリル、メラミンおよびその誘導体、ポリアミン類などの高温でエポキシ樹脂に溶解して活性を示す高融点分解型触媒；アミンイミド化合物、エポキシ樹脂に可溶な第3アミン塩やイミダゾール塩などの高温において分解して活性化する塩基性触媒；3フッ化ホウ素のモノエチルアミン塩に代表されるルイス酸塩やルイス酸錯体、ブレンステッド酸の脂肪族スルホニウム塩に代表されるブレンステッド酸塩などの高温解離型のカチオン重合触媒；触媒をモレキュラシーブやゼオライトのような空孔を有する化合物に吸着させた吸着型触媒などを用いることができる。

[0066] また、第1の樹脂は、炭化水素鎖が主骨格となるポリビニル系高分子化合

物であり、第2の樹脂は、エポキシ樹脂であることが、耐環境性および生産性の観点から特に望ましい。

[0067] また、第1の樹脂は、ポリビニル骨格内に少なくともブチラルユニットを含んでなる高分子化合物であり、第2の樹脂は、酸無水物を硬化剤成分としたエポキシ樹脂であることが、耐環境性および生産性の観点から特に望ましい。

[0068] コアシェル型磁性粒子では、粒子に機械的に力が加わると、被覆層（シェル）がはがれ、粒子の酸化耐性が劣化するおそれがある。コアシェル型磁性粒子の高い充填率を実現するためには第1の樹脂は、比較的滑りが良く軟らかい樹脂を適用することが望まれる。このため、第1の樹脂だけでは十分な機械的強度が得られない恐れがある。したがって、被覆層のはがれ防止の観点からも、第1の樹脂と異なり、機械的強度の高い樹脂を第2の樹脂を適用することが望ましい。

[0069] 磁性部材の内部における体積比について、コアシェル型磁性粒子は、磁性部材全体に対して10%以上70%以下の体積率を占めることが望ましい。体積率が70%を超えると、シートの電氣的抵抗が小さくなり渦電流損失が増加し高周波磁気特性が劣化するおそれがある。体積率を10%未満にすると、磁性金属の体積分率が低下することで磁性部材の飽和磁化が低下し、それにより透磁率が低下するおそれがある。

[0070] また、第1の樹脂と第2の樹脂の合計は5%以上80%以下の体積率を磁性部材の内部で占めることが望ましい。5%未満にすると、粒子同士が結着できず磁性部材としての強度が低下するおそれがある。80%を超えると、磁性金属が磁性部材に占める体積率が低下し、透磁率が低下するおそれがある。

[0071] また、第1の樹脂の磁性部材の内部での体積比は、50%以下、第2の樹脂の体積比は第1の樹脂より小さく、1%以上30%以下であることが求められる。第1の樹脂の体積比が50%を超えると、第1の樹脂と第2の樹脂との混合体積比が80%以下に抑えられず、結果として磁性金属の体積分率

が低下することになる。

[0072] また、第2の樹脂は、1%未満では保護効果が十分ではなく、30%以上であると磁性金属の体積分率が低下することになる。また、第2の樹脂を主成分とする被膜層においては、厚みは1 μm 以上であることが望ましい。1 μm 以下では保護膜としての効果が十分ではないためである。

[0073] 磁性部材は、積層構造にしてもよい。積層構造にすることによって容易に厚膜化することが可能になるのみならず、非磁性絶縁性層と交互に積層することによって高周波磁気特性を向上させることが可能となる。すなわち、コアシェル型磁性粒子を含む磁性層を厚さ100 μm 以下のシート状に形成し、このシート状磁性層を厚さ100 μm 以下の非磁性絶縁性酸化物層とで交互に積層した積層構造を有することによって、高周波磁気特性が向上する。すなわち、磁性層単層の厚さを100 μm 以下にすることによって、面内方向に高周波磁場を印加した時に、反磁界の影響を小さくすることができ、透磁率を増大させることが可能になるのみならず透磁率の高周波特性が向上する。積層方法は特に限定されないが、磁性層を複数枚重ねてプレスなどの方法で圧着したり、加熱、焼結させたりすることによって積層することができる。

[0074] 磁性金属粒子に含有する磁性金属は、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つを含み、特にFe基合金、Co基合金、FeCo基合金が高い飽和磁化を実現できるために好ましい。Fe基合金は、第2成分としてNi, Mn, Cuなどを含有する、例えばFeNi合金、FeMn合金、FeCu合金を挙げることができる。Co基合金は、第2成分としてNi, Mn, Cuなどを含有する、例えばCoNi合金、CoMn合金、CoCu合金を挙げることができる。FeCo基合金は、第2成分としてNi, Mn, Cuなどを含有する合金を挙げることができる。これらの第2成分は、コアシェル型磁性粒子の高周波磁気特性を向上させるために効果的な成分である。

[0075] 磁性金属の中でも、特にFeCo基合金を用いることが好ましい。FeC

○中のC○量は、熱的安定性および耐酸化性と2テスラ以上の飽和磁化を満足さえる点から10原子%以上50原子%以下にすることが好ましい。更に好ましいFeC○中のC○量は、より飽和磁化を高める観点から20原子%以上40原子%以下の範囲である。

[0076] 磁性金属粒子は、非磁性金属を含有することが好ましい。非磁性金属は、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属である。これら非磁性金属は、酸化物の標準生成ギブスエネルギーが小さく酸化し易い元素で、且つ磁性金属粒子を被覆する酸化物被覆層の構成成分の1つとして含まれ、その絶縁性を安定的に付与できる。中でも、Al, Siは磁性金属粒子の主成分であるFe, Co, Niと固溶し易く、コアシェル型磁性粒子の熱的安定性の向上に寄与するために好ましい。特に、Alを用いた場合は熱的安定性および耐酸化性が高くなるために好ましい。

[0077] 磁性金属粒子には、炭素および窒素がそれぞれ単独または共存して含まれることが好ましい。炭素および窒素の少なくとも一方は、磁性金属と固溶することによって、コアシェル型磁性粒子の磁気異方性を大きくすることが可能になる。このような大きな磁気異方性を有するコアシェル型磁性粒子を含有する高周波磁性材料は、強磁性共鳴周波数を大きくすることができるため、高周波帯域でも高い透磁率を維持することができ、高周波帯域での使用に適する。

[0078] 磁性金属粒子は、磁性金属の他に非磁性金属と、炭素および窒素から選ばれる少なくとも1つの元素（共存する場合はそれぞれをあわせたもの）とを、それぞれ磁性金属に対して0.001原子%以上20原子%以下の量で含有することが好ましい。非磁性金属と炭素および窒素から選ばれる少なくとも1つの元素との含有量がそれぞれ20原子%を超えると、磁性粒子の飽和磁化を低下させるおそれがある。高い飽和磁化と固溶性の観点からより好ましい量としては、0.001原子%以上5原子%以下、更に好ましくは0.01原子%以上5原子%以下の範囲で配合されることが望ましい。

[0079] 特に、磁性金属としてF e C o基合金、非磁性金属として、および炭素および窒素から選ばれる元素として炭素（C）を選択して含有する磁性金属粒子において、A lおよびS iから選ばれる少なくとも1つの元素を含有し、A lおよびS iから選ばれる少なくとも1つの元素（共存する場合はそれぞれを合わせたもの）がF e C oに対して0. 0 0 1原子%以上5原子%以下、より好ましくは0. 0 1原子%以上5原子%以下、炭素はF e C oに対して0. 0 0 1原子%以上5原子%以下、より好ましくは0. 0 1原子%以上5原子%以下の範囲で配合されることが望ましい。磁性金属がF e C o基合金で、A lおよびS iから選ばれる少なくとも1つの元素と炭素を含有し、A lおよびS iから選ばれる少なくとも1つの元素と炭素がそれぞれ0. 0 0 1原子%以上5原子%以下の範囲で含む場合は、特に磁気異方性と飽和磁化を良好に保つことが可能となり、それによって、高周波域における透磁率を高くすることができる。

[0080] 磁性金属粒子の組成分析は、例えば以下の方法で行うことができる。例えばA lのような非磁性金属の分析は、I C P発光分析、T E M－E D X、X P S、S I M Sなどの方法を挙げることができる。I C P発光分析によれば、弱酸などにより溶解した磁性金属粒子（コア）部分と、アルカリや強酸などにより溶解した残留物（酸化物シェル）、および粒子全体との分析結果を比較することにより、磁性金属粒子の組成を確認、すなわち磁性金属粒子中の非磁性金属の量を測定できる。

[0081] また、T E M－E D Xによれば磁性金属粒子（コア）と酸化物被覆層（シェル）にビームを絞ってE D Xを照射し、半定量することにより、磁性金属粒子の大体の組成を確認できる。更に、X P Sによれば磁性金属粒子を構成する各元素の結合状態を調べることもできる。また、炭素、窒素のような元素は、シェル部分に固溶することが困難であるため、磁性金属粒子であるコア側に固溶していると考え、I C P発光分析、赤外線吸収法、熱伝導度法等により磁性金属粒子全体の組成を分析することにより測定できる。このような磁性金属粒子の組成分析により磁性金属粒子中の微量のA lやS iのよう

な非磁性金属および炭素、窒素のような元素を測定することができる。

[0082] 磁性金属粒子に、非磁性金属、炭素、および窒素から選ばれる少なくとも1つの元素が含まれる場合、磁性金属、非磁性金属、炭素、および窒素から選ばれる少なくとも1つの元素のうちの少なくとも2つは、互いに固溶していることが好ましい。固溶することによって、磁気異方性を効果的に向上することができるため、高周波磁気特性を向上することができる。また、コアシェル型磁性粒子の機械的特性を向上することができる。すなわち、固溶せずに磁性金属粒子の粒界や表面に偏析すると、機械特性を効果的に向上させることが困難になるおそれがある。

[0083] 磁性金属の粒子に含まれる磁性金属、非磁性金属、炭素および窒素から選ばれる少なくとも1つの元素、の少なくとも2つが固溶しているかどうかは、XRD (X-ray Diffraction) で測定した格子定数から判断できる。例えば、磁性金属粒子に含まれる、磁性金属としてのFe、非磁性金属としてのAl、炭素、が固溶するとFeの格子定数は固溶量に応じて変化する。何も固溶していないbcc-Feの場合、格子定数は理想的には2.86程度であるが、Alが固溶すると格子定数は大きくなり、5at%程度のAlの固溶で格子定数は0.005~0.01程度大きくなる。10at%程度のAl固溶では、0.01~0.02程度大きくなる。また炭素がbcc-Feに固溶しても格子定数は大きくなり、0.02wt%程度の炭素固溶で0.001程度大きくなる。この様に、磁性金属粒子のXRD測定を行うことによって、磁性金属の格子定数を求め、その大きさによって固溶しているかどうか、またどの程度固溶しているのかを容易に判断できる。また、固溶しているかどうかはTEMによる粒子の回折パターンや高分解能TEM写真からも確認できる。

[0084] ちなみに、磁性金属の結晶構造は、磁性金属粒子の粒径が小さくなればなる程、また、磁性金属粒子と酸化物被覆層とから成るコアシェル型構造を取ることによっても若干変化する。これは、コアの磁性金属のサイズが小さくなったりコアシェル構造を取ったりすることによって、コアとシェルの界面

で歪が発生するためである。格子定数は、このような効果も考慮して総合的に判断する必要がある。すなわち、Fe-Al-Cの組み合わせの場合は、Al、Cの量は先に述べたように0.01at%以上5at%以下の配合が最も好ましく、更にはこれらが固溶した状態であることがより好ましい。そして、これらが固溶し且つ粒子と被覆層のコアシェル構造を取ることによって、Feの格子定数は2.86~2.90程度、更に好ましくは2.86~2.88程度になるのが好ましい。

[0085] また、FeCo-Al-Cの組み合わせの場合は、先に述べたように、FeCo中に含まれるCo量は20at%以上40at%以下の範囲が、Al、Cの量は0.01at%以上5at%以下の配合が最も好ましく、更にはこれらが固溶した状態であることがより好ましい。そして、これらが固溶し且つ粒子と被覆層のコアシェル型構造を取ることによって、FeCoの格子定数は2.85~2.90程度、更に好ましくは2.85~2.88程度になるのが好ましい。

[0086] 磁性金属粒子は、多結晶、単結晶のいずれの形態でもよいが、単結晶であることが好ましい。単結晶の磁性金属粒子を含むコアシェル型磁性粒子を一体化させて高周波磁性材料にする際、磁化容易軸を揃えることが可能になって磁気異方性を制御することができたため、多結晶の磁性金属粒子を含むコアシェル型磁性粒子を含有する高周波磁性材料に比べて高周波特性を向上させることができる。

[0087] 磁性金属粒子は、平均粒径が1nm以上1000nm以下、好ましくは1nm以上100nm以下、さらに好ましくは10nm以上50nm以下であることが望ましい。平均粒径を10nm未満にすると、超常磁性が生じて磁束量が低下するおそれがある。一方、平均粒径が1000nmを超えると、高周波領域で渦電流損が大きくなり、目的とする高周波領域での磁気特性が低下するおそれがある。コアシェル型磁性粒子において、磁性金属粒子の粒径が大きくなると、磁気構造としては単磁区構造よりも多磁区構造の方がエネルギー的に安定になる。この時、多磁区構造のコアシェル型磁性粒子は単

磁区構造のそれに比べて透磁率の高周波特性が低下する。

[0088] このようなことから、コアシェル型磁性粒子を高周波用磁性部材として使用する場合は、単磁区構造を有する磁性金属粒子として存在させることが好ましい。単磁区構造を保つ磁性金属粒子の限界粒径は、50 nm程度以下であるため、その磁性金属粒子の平均粒径は50 nm以下にすることが好ましい。以上の点から、磁性金属粒子は平均粒径が1 nm以上1000 nm以下、好ましくは1 nm以上100 nm以下、さらに好ましくは10 nm以上50 nm以下であることが望ましい。更に好ましい磁性金属粒子の平均粒径は、10 nm以上30 nm以下である。平均粒径がこの範囲にある時、磁性材料の保磁力が小さくなり、その結果、高周波透磁率が大きくなりより好ましい。なお、磁性材料の保磁力は、小さい程よく、 15920 A/m (2000 Oe) 以上 47750 A/m (6000 Oe) 以下であることがより好ましい。

[0089] 磁性金属粒子は、球状でもよいが、大きいアスペクト比（例えば10以上）を持つ扁平状、棒状であることが好ましい。棒状には回転楕円体も含む。ここで、「アスペクト比」とは高さとの直径の比（高さ／直径）を指す。球状の場合は、高さも直径と等しくなるためアスペクト比は1になる。扁平状粒子のアスペクト比は（直径／高さ）である。棒状のアスペクト比は（棒の長さ／棒の底面の直径）である。但し、回転楕円体のアスペクト比は（長軸／短軸）となる。

[0090] アスペクト比を大きくすると、形状による磁気異方性を付与することができ、透磁率の高周波特性を向上させることができる。その上、コアシェル型磁性粒子を一体化して所望の部材を作製する際に磁場によって容易に配向させることが可能になり、さらに透磁率の高周波特性を向上させることができる。また、アスペクト比を大きくすることによって、単磁区構造となる磁性金属粒子の限界粒径を大きくする、例えば50 nmを超える粒径にすることができる。球状の磁性金属粒子の場合には単磁区構造になる限界粒径が50 nm程度である。

- [0091] アスペクト比の大きな扁平状の磁性金属粒子では限界粒径を大きくでき、透磁率の高周波特性は劣化しない。一般に粒径の大きな粒子の方が合成し易いため、製造上の観点からアスペクト比が大きい方が有利になる。さらに、アスペクト比を大きくすることによって、磁性金属粒子を有するコアシェル型磁性粒子を一体化して所望の部材を作製する際、充填率を大きくすることができるため、部材の体積当たり、重量当たりの飽和磁化を大きくすることができ、結果として透磁率も大きくすることが可能となる。
- [0092] 磁性金属粒子の少なくとも一部の表面を被覆する被覆層は、磁性金属粒子の構成成分である磁性金属の少なくとも1つを含む酸化物、複合酸化物、窒化物、もしくは炭化物である。そして、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrからなる群からから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属を含む酸化物、複合酸化物、窒化物、もしくは炭化物であることがより好ましい。磁性金属粒子がMg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrからなる群からから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属を含む場合は、被覆層は、磁性金属粒子の構成成分の1つである非磁性金属と同じ非磁性金属を少なくとも1つ含む酸化物、複合酸化物、窒化物、もしくは炭化物で構成されることが好ましい。
- [0093] 尚、以上の被覆層構成においては、酸化物、複合酸化物、窒化物、もしくは炭化物の中でも、特に、酸化物、複合酸化物であることがより好ましい。高周波特性の向上効果は、窒化物、または炭化物であっても、酸化物、複合酸化物と同様に得られる。しかしながら、被覆層形成の容易性、耐酸化性、熱的安定性の観点からは、酸化物、複合酸化物であることが望ましい。酸化物もしくは複合酸化物被覆層は、磁性金属粒子の構成成分である磁性金属の少なくとも1つを含む酸化物、複合酸化物であるが、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrからなる群からから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属を含む酸化物、複合酸化物であることがより好ましい。この非磁性金属は、前述したように酸化物の標

準生成ギブスエネルギーが小さく酸化し易い元素で、安定的な酸化物を形成し易い。このような非磁性金属を少なくとも1つ以上含む酸化物もしくは複合酸化物からなる酸化物被覆層は、磁性金属粒子に対する密着性・接合性を向上でき、磁性金属粒子の熱的な安定性も向上できる。

[0094] 非磁性金属の中でAl, Siは、磁性金属粒子の主成分であるFe, Co, Niと固溶し易く、コアシェル型磁性粒子の熱的安定性の向上に寄与するために好ましい。複数種の非磁性金属を含む複合酸化物は固溶した形態も包含される。

[0095] 本実施の形態においては、磁性金属粒子の少なくとも一部の表面を被覆する被覆層は、内部の磁性金属粒子の耐酸化性を向上させるのみならず、被覆層で覆われたコアシェル型磁性粒子を一体化して所望の部材を作製する際にそれらの磁性粒子同士を電氣的に離し、部材の電気抵抗を高めることができる。部材の電気抵抗を高くすることによって、高周波における渦電流損失を抑制し、透磁率の高周波特性を向上することが可能になる。このため、被覆層は電氣的に高抵抗であることが好ましく、例えば $1\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の抵抗値を有することが好ましい。

[0096] 被覆層は、 0.1 nm 以上 100 nm 以下、さらに好ましくは 0.1 nm 以上 20 nm 以下の厚さを有することが好ましい。 0.1 nm 以上 5 nm 以下の厚さを有することがより好ましい。

[0097] 被覆層の厚さを 0.1 nm 未満にすると、耐酸化性が不十分になると共に、被覆層で覆われたコアシェル型磁性粒子を一体化して所望の部材を作製する際に部材の抵抗が低下して渦電流損失を発生し易く、透磁率の高周波特性を劣化するおそれがある。一方、被覆層の厚さが 100 nm を超えると、被覆層で覆われたコアシェル型磁性粒子を一体化して所望の部材を作製する際、被覆層の厚さ分だけ部材中に含まれる磁性金属粒子の充填率が低下して、部材の飽和磁化の低下、それによる透磁率の低下を招くおそれがある。耐酸化性と高抵抗と高透磁率が同時に成立する最も好ましい厚さ範囲が 0.1 nm 以上 5 nm 以下である。

[0098] (第2の実施の形態)

本実施の形態のコアシェル型磁性材料は、第1の実施の形態のコアシェル型磁性材料の磁性部材が、さらに、磁性金属粒子間の少なくとも一部に存在し、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属を含む酸化物粒子、窒化物粒子または炭化物粒子を含む点を特徴とする。以下、第1の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。

[0099] 図2は、本実施の形態のコアシェル型磁性材料の模式断面図である。図に示すように、コアシェル型磁性材料200は、磁性部材130内に、酸化物粒子、窒化物粒子または炭化物粒子160を、含んでいる。

[0100] このように、磁性部材130内の磁性金属粒子111間の少なくとも一部に存在する酸化物粒子、窒化物粒子または炭化物粒子160は、非磁性金属を少なくとも1つ含む。この時、粒子は、酸化物粒子でも良いし窒化物粒子でも良いし炭化物粒子でも良いが、熱的安定性の観点から酸化物粒子であることがより好ましい（以下では全て酸化物粒子として説明する）。ここで、磁性金属粒子（コア）間の少なくとも一部に存在するとは、酸化物粒子がコアに直接接してコア間に存在しても、シェルに接することによってコア間に存在しても構わない。

[0101] なお、酸化物粒子のより好ましい存在状態は、磁性金属粒子間に均一、且つ、均質に分散した状態である。これによって、コアシェル型磁性材料全体で見た時に、より均一な磁気特性及び誘電特性が期待できる。

[0102] この酸化物粒子は、被覆層と同様に、磁性金属粒子の耐酸化性、凝集抑制力、即ち磁性金属粒子の熱的安定性を向上させるのみならず、被覆層で覆われたコアシェル型磁性粒子を一体化して所望の部材を作製する際にそれらの磁性粒子同士を電氣的に離し、部材の電気抵抗を高めることができる。部材の電気抵抗を高くすることによって、高周波における渦電流損失を抑制し、透磁率の高周波特性を向上することが可能になる。このため、酸化物粒子は電氣的に高抵抗であることが好ましく、例えば $1\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の抵抗値を

有することが好ましい。

[0103] 上記酸化物粒子は、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrからなる群からから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属を含む。これら非磁性金属は、前述したように酸化物の標準生成ギブスエネルギーが小さく酸化し易い元素で、安定的な酸化物を形成し易い。そして、この酸化物粒子中の非磁性金属／磁性金属（原子比）が、酸化物被覆層中の非磁性金属／磁性金属（原子比）よりも大きくなっている。このように、非磁性金属の割合が高いため、酸化物粒子は酸化物被覆層よりもさらに熱的に安定である。このため、このような酸化物粒子が、磁性金属粒子間の少なくとも一部に存在することによって、磁性金属粒子同士の電氣的絶縁性をより向上させることができ、また、磁性金属粒子の熱的な安定性を向上させることが出来る。

[0104] なお、酸化物粒子は、磁性金属を含まなくても良いが、より好ましくは、磁性金属を多少は含んでいた方が良い。含まれる磁性金属の好ましい量としては、磁性金属が非磁性金属に対して0.001原子%以上、好ましくは0.01原子%以上である。これは、磁性金属を全く含まないと、磁性金属粒子の表面に被覆された被覆層と酸化物粒子の構成成分が完全に異なり、密着性や強度の点からあまり好ましくなく、更には熱的安定性もかえって悪くなってしまう可能性があるためである。

[0105] よって、酸化物粒子は、より好ましくは、磁性金属粒子の構成成分であり、且つ酸化物被覆層の構成成分である磁性金属の少なくとも1つを含有することが望ましく、更に好ましくは、酸化物粒子中の非磁性金属／磁性金属（原子比）が、酸化物被覆層中の非磁性金属／磁性金属（原子比）よりも大きくなっていることが望ましい。

[0106] なお、以上の、酸化物粒子の熱的安定性向上効果、電氣的絶縁性効果、密着性・強度向上効果は、特に磁性金属粒子の平均粒径が小さい時に特に効果を発揮し、磁性金属粒子の平均粒径が、上述の1nm以上1000nm以下、その中でも好ましくは1nm以上100nm以下、さらに好ましくは10

nm以上30nm以下の範囲にある時により効果を発揮する。

[0107] なお、酸化物粒子は、磁性金属粒子に含まれる非磁性金属と同種、すなわち、酸化物被覆層に含まれる非磁性金属と同種の非磁性金属を含む酸化物粒子であることがより好ましい。同種の非磁性金属を含む酸化物粒子であることによって、磁性金属粒子の熱的安定性がより向上するからである。

[0108] 酸化物粒子の組成分析は、例えばICP発光分析、TEM-EDX、XPS、SIMSなどの方法を挙げることができる。特に、TEM-EDXによれば酸化物粒子にビームを絞ってEDXを照射し、半定量することにより、酸化物粒子の大体の組成を確認できる。

[0109] 酸化物粒子は、平均粒径が1nm以上、100nm以下であることが好ましく、更には、酸化物粒子の粒径が磁性金属粒子の粒径よりも小さいことがより好ましい。更に好ましい平均粒径は1nm以上30nm以下である。平均粒径が1nm以下であると磁性金属粒子同士の電氣的絶縁性及び磁性金属粒子の熱的な安定性が不十分であり好ましくない。また、平均粒径が100nm以上であるとコアシェル型磁性材料全体に含まれる酸化物粒子の割合が大きくなり、つまり、コアシェル型磁性材料全体に含まれる磁性金属粒子の割合が小さくなり、部材の飽和磁化の低下、それによる透磁率の低下を招くおそれがあり、好ましくない。酸化物粒子の粒径が磁性金属粒子の粒径よりも大きい場合も同様に部材の飽和磁化の低下、それによる透磁率の低下を招くおそれがあり好ましくない。以上の点から、酸化物粒子は平均粒径が1nm以上100nm以下であることが望ましく、更に好ましくは1nm以上30nm以下であり、かつ、酸化物粒子の粒径が磁性金属粒子の粒径よりも小さいことがより望ましい。

[0110] 酸化物粒子によるコアシェル型磁性材料の高周波特性向上効果を得るためには、コアシェル型磁性材料中の磁性金属粒子間に酸化物粒子が多数存在していることが必要である。酸化物粒子の数については、磁性金属粒子の粒径と酸化物粒子の粒径によって異なるが、目安としては、酸化物粒子数が、コアシェル型磁性粒子数の1%よりも大きいこと、より好ましくは10%より

大きいことが望ましい。ただし、酸化物粒子数が、コアシェル型磁性粒子数に対してあまりにも大きいと、磁性金属粒子の減少による飽和磁化の低下が起こりこれによって透磁率の低下が見られるようになるため、目安として、酸化物粒子数がコアシェル型磁性粒子数の200%未満であることが望ましい。ただし、上記はあくまで目安であり、磁性金属粒子の粒径と酸化物粒子の粒径によって多少異なる。即ち、酸化物粒子の粒径は先述の様に磁性金属粒子の粒径よりも小さいことが好ましいが、2つの粒径の割合、つまり、 $(\text{酸化物粒子の粒径}) / (\text{磁性金属粒子の粒径})$ が比較的大き目の場合、酸化物粒子数は少なくとも良く、 $(\text{酸化物粒子の粒径}) / (\text{磁性金属粒子の粒径})$ が比較的小さ目の場合、酸化物粒子は多い方が望ましい。

[0111] 酸化物粒子の割合を体積あたりで見積もると、磁性金属粒子と酸化物粒子の合計体積に対して0.001vol%以上30vol%以下で含まれることが望ましい。その中でも、特に、0.01vol%以上30vol%以下で含まれることが望ましい。酸化物粒子の割合が、0.001vol%以下であるとコアシェル型磁性材料の熱的安定性と電気的絶縁性の観点から不十分であり、30vol%以上であると飽和磁化の低下を招き好ましくない。高い熱的安定性、高い電気的絶縁性、高い飽和磁化を同時に満たすのに必要な酸化物粒子の割合が、0.001vol%以上30vol%以下で、好ましくは0.01vol%以上30vol%以下の範囲である。

[0112] 酸化物粒子はTEM-EDX分析によって判別することができ、その数割合はTEM分析像の粒子を数えることによって求めることができる。また、酸化物粒子の体積割合（酸化物粒子と磁性金属粒子の合計体積に対する酸化物粒子の体積割合）は、酸化物粒子の平均粒径、磁性金属粒子の平均粒径とその数割合から簡易的に算出することができる。

[0113] 尚、酸化物粒子と前述の酸化物被覆層に含まれるトータルの非磁性金属酸化物の体積割合（「酸化物粒子に含まれる非磁性金属と酸化物被覆層に含まれる非磁性金属を足した非磁性金属の総量を酸化物換算した体積」／「酸化物粒子と酸化物被覆層を有する磁性金属粒子の合計体積」）は、0.001

v o l %以上90 v o l %以上の範囲であることが望ましい。より好ましくは、0.01 v o l %以上30 v o l %以下の範囲である。

[0114] 非磁性金属を含んだ酸化物粒子も非磁性金属を含んだ酸化物被覆層も、前述の通り、コアシェル型磁性材料の熱的安定性、電気的絶縁性を向上させる効果があるが、量が多すぎると飽和磁化の低下とそれによる透磁率の低下を招き好ましくない。高い熱的安定性、高い電気的絶縁性、高い飽和磁化を同時に満たすのに必要な、「酸化物粒子と酸化物被覆層に含まれるトータルの非磁性金属酸化物の体積割合」が、0.001 v o l %以上90 v o l %以下で、好ましくは0.01 v o l %以上30 v o l %以下の範囲である。

[0115] 「酸化物粒子と酸化物被覆層に含まれるトータルの非磁性金属酸化物の体積割合」は、VSM (V i b r a t i n g S a m p l e M a g n e t o m e t e r : 試料振動型磁力計) を用いた測定によって次の手順で簡易的に見積もることが出来る。まず、試料の重量あたりの飽和磁化を測定する。この時、試料がコアシェル型磁性粒子と酸化物粒子以外のもの、例えば樹脂などを含有している場合はこれを除いた重量あたりの飽和磁化を算出する。次に、試料全体 (コアシェル型磁性粒子と酸化物粒子以外のものを含有している場合はこれを除いたもの) に占める非磁性金属の割合をICP発光分析等によって測定する。その後、コアシェル型磁性粒子と酸化物粒子が、磁性金属と磁性金属酸化物と非磁性金属酸化物の3つから構成されると簡便的に仮定して、測定した飽和磁化の値と一致するように3つの構成物の体積割合を計算する。

[0116] 例えば、磁性金属が $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ で、非磁性金属であるAlが磁性金属に対してトータルで5wt%含まれ、飽和磁化が 190emu/g であるとすると、この時、磁性金属酸化物が $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{O}_4$ の酸化物になっていると仮定して計算すると $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ が約60 v o l %、磁性金属酸化物が約26 v o l %、 Al_2O_3 が約14 v o l %となる。磁性金属酸化物が $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}$ の酸化物になっていると仮定して計算すると $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ が約69 v o l %、磁性金属酸化物が約16 v o l %、 Al_2O_3 が約15 v o l %と

なる。磁性金属酸化物が $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ の酸化物になっていると仮定して計算すると $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ が約 68 vol %、磁性金属酸化物が約 18 vol %、 Al_2O_3 が約 14 vol % となる。

[0117] 尚、上記計算においては、 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ は密度 8.08 g/cm^3 、体積飽和磁化 2.46 T 、質量飽和磁化 242.3 emu/g 、 $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ は密度 5.44 g/cm^3 、体積飽和磁化 0.6 T 、質量飽和磁化 87.7 emu/g 、 $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}$ は密度 6.11 g/cm^3 、体積飽和磁化 0 T 、質量飽和磁化 0 emu/g 、 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ は密度 5.24 g/cm^3 、体積飽和磁化 0 T 、質量飽和磁化 0 emu/g 、 Al_2O_3 は密度 3.96 g/cm^3 、体積飽和磁化 0 T 、質量飽和磁化 0 emu/g 、の値を用いた。上記計算結果を見ると、磁性金属酸化物がどういう酸化物になっているかによって非磁性金属酸化物 Al_2O_3 の量は変化するが、14～15 vol % と見積もることが出来る。上記は一例であるが、以上の様に、「酸化物粒子と酸化物被覆層に含まれるトータルの非磁性金属酸化物の体積割合」は、VSM を用いた測定によって簡易的に見積もることが出来る。

[0118] なお、本実施の形態において、より優れた特性を実現するためには、酸化物被覆層の組成および膜厚、酸化物粒子の組成および粒径ができる限り均一に形成されていることが望ましい。

[0119] 以上説明したコアシェル型磁性材料において、 Fe 、 Co 、 Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む磁性金属と、非磁性金属と、炭素および窒素から選ばれる少なくとも 1 つの元素とを含む磁性金属粒子は高い飽和磁化と適度に高い異方性磁界を有する。また、この磁性金属粒子の表面に被覆された磁性金属粒子の構成成分の 1 つである非磁性金属を少なくとも 1 つ含む酸化物からなる酸化物被覆層と、磁性金属粒子間の少なくとも一部に存在する酸化物粒子は高い絶縁性を有する。その結果、飽和磁化が高く、異方性磁界が適度に高い磁性金属粒子の表面を絶縁性の高い酸化物被覆層で被覆し、かつ、磁性金属粒子間に酸化物粒子が存在することによって、高周波での損失の要因となる渦電流損失を抑制でき、かつ、適度に高い異方性磁界を

有するコアシェル型磁性粒子を得ることができる。

[0120] (第3の実施の形態)

本実施の形態のコアシェル型磁性材料は、コアシェル型磁性粒子の少なくとも一部表面に、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアミノ基を含む高分子化合物を有する点で第1の実施の形態と異なっている。以下、第1の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。

[0121] 図3は、本実施の形態のコアシェル型磁性材料の模式断面図である。図に示すように、コアシェル型磁性材料300は、コアシェル型磁性粒子110の表面に、高分子化合物113が、例えば被覆または吸着または結合する形態で存在している。

[0122] この高分子化合物113は、その構造内にオキシエチレン単位およびアミノ基を持つものである。具体的には3級アミン高分子化合物であることが望ましい。市販品としてはsolperse20000 (Lubrizol社製) などがあげられる。高分子化合物により被覆されたコアシェル型磁性粒子を被覆する、或いは無機の被覆層で被覆されたコアシェル型磁性粒子の一部に高分子化合物を結合させることで、複合材料中のコアシェル型磁性粒子の凝集を防ぐことができる。このように、コアシェル型磁性粒子の分散性を向上させることができる。

[0123] また、このように、表面に高分子化合物を有することで、コア金属の酸化を一層抑制することが可能となる。特に、オキシエチレン単位およびアミノ基を持つ高分子化合物が結合されていないコアシェル構造の粒子では、例えば、コアシェル型磁性粒子の表面に高分子化合物を有しない第1の実施の形態の上述の磁性材料の場合、第1の樹脂を使った分散処理およびその後の製膜工程において粒子の酸化が起きる場合がある。酸化の過程は明らかではないが、分散処理においてシェルが一部崩壊する、或いは(及び)もともとシェルが十分に被覆しきれていない可能性が考えられる。溶媒やバインダ樹脂粉末中に溶存もしくは包含される酸素や水分と反応してしまっているものと思われる。

- [0124] 本実施の形態によれば、第1の実施の形態にくらべ、さらにコア金属の酸化を抑制可能となる。
- [0125] コアシェル型粒子を有機溶剤中に分散する場合、良好に粒子を分散処理するためには分散剤を添加することが有効である。従来、コアシェル型磁性粒子の分散に使用される分散剤としてはオレイン酸やオレイルアミンなどが使用される。ここで、酸化の抑制には、使用する分散剤として酸素透過性が低いものを使用するのが好ましい。
- [0126] 通常、高分子化合物における酸素透過性は分子構造によって影響される。高分子に含まれる原子団の酸素透過性への寄与はパーマコール値と呼ばれる係数によって決まってくることが知られている (M. S a l a m e , P o l y m . E n g . S c i . , 26, 1543 (1986))。パーマコール値の高い原子団としては水酸基、エーテル結合、エステル結合、及びアミド結合などがあり、このうち、高分子分散剤としての機能を考慮するとエーテル結合を多く含むものが、酸素透過性が低くなる。またコアシェル型磁性粒子との結合が必要であることからアミノ基も含まれていることが分散剤としての機能を高めることができる。
- [0127] 分散剤となる高分子化合物は、分散処理時においてコアシェル型磁性粒子に対して2重量部ないし30重量部を添加することが望ましい。分散剤量が上述した範囲より少ないと分散が十分でなく粒子の凝集が著しくなる、もしくは酸化抑制が十分でなくなってしまう。また分散剤量が上述した範囲より多い場合は最終的に膜化して得られる磁性材料において樹脂量が多くなり金属部分の充填率が十分でなくなるために透磁率などの特性が十分ではなくなってしまう。
- [0128] 以上のように、コアシェル型磁性粒子の少なくとも一部表面に、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアミノ基を含む高分子化合物を有するコアシェル型磁性材料によって、コアシェル型磁性粒子の分散性を良好に保ちながらコアシェル型磁性粒子の酸化を抑制することができる。
- [0129] (第4の実施の形態)

本実施の形態のコアシェル型磁性材料は、第1または第2の実施の形態のコアシェル型磁性材料において、第1の樹脂が、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアミノ基を含む高分子化合物を含有することを特徴とする。以下、第1の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。

[0130] 本実施の形態によれば、第3の実施の形態同様、コアシェル型磁性粒子の少なくとも一部表面に、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアミノ基を含む高分子化合物を有することで、コアシェル型磁性粒子の分散性を良好に保ちながらコアシェル型磁性粒子の酸化を抑制することができる。また、第1の樹脂にこの高分子化合物を含有することで、第3の実施の形態よりも簡易な構造となり、製造も容易となる。

[0131] 上記、第1～第4の実施の形態に係るコアシェル型磁性材料において、材料組織はSEM (Scanning Electron Microscopy)、TEM (Transmission Electron Microscopy) で、回折パターン (固溶の確認を含む) はTEM回折、XRD (X-ray Diffraction) で、構成元素の同定および定量分析はICP (Inductively coupled plasma) 発光分析、蛍光X線分析、EPMA (Electron Probe Micro-Analysis)、EDX (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer)、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 等で、それぞれ判別 (分析) 可能である。磁性金属粒子、酸化物粒子の平均粒径は、TEM観察、SEM観察により、個々の粒子の最も長い対角線と最も短い対角線を平均したものをその粒子径とし、多数の粒子径の平均から求めることが可能である。

[0132] 磁性金属粒子の平均粒径に関しては、TEMで判別しにくい場合は、XRD測定から求められる結晶粒径で代用することができる。即ち、XRDで磁性金属に起因するピークのうち最強ピークに関して、回折角度と半値幅からScherrerの式によって求めることができる。Scherrerの式は

、 $D = 0.9 \lambda / (\beta \cos \theta)$ で表され、ここで D は結晶粒径、 λ は測定 X 線波長、 β は半値幅、 θ は回折ブラッグ角である。また、酸化物被覆層の膜厚は TEM 観察によって求めることが可能である。酸化物粒子の体積割合は酸化物粒子の平均粒径、磁性金属粒子の平均粒径とその数割合から簡易的に計算できる。「酸化物粒子と酸化物被覆層に含まれるトータルの非磁性金属酸化物の体積割合」は、VSM を用いた質量あたりの飽和磁化値と ICP 等による非磁性金属の定量値によって簡易的に見積もることが出来る。

[0133] (第 5 の実施の形態)

本実施の形態のコアシェル型磁性材料の製造方法は、磁性金属と非磁性金属からなる磁性金属粒子を製造する工程と、磁性金属粒子を酸化、窒化または炭化しコアシェル型粒子を形成する工程と、コアシェル型磁性粒子を第 1 の樹脂を含む液に混合し混練物を生成する工程と、混練物を成型し磁性部材を形成する工程と、磁性部材の表面に第 2 の樹脂を含浸し被膜層を形成する工程とを備える。そして、磁性金属が、Fe, Co, Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの磁性金属であり、非磁性金属が、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、Ba および Sr から選ばれる少なくとも 1 つの非磁性金属である。

[0134] 本実施の形態では、特に、磁性金属粒子を製造する工程と、磁性金属粒子を酸化、窒化または炭化する工程との間に、磁性金属粒子表面を炭素で被覆する工程と、炭素で被覆した磁性金属粒子を、還元雰囲気下において熱処理して炭素を炭化水素化する工程と、を有するのが望ましい。これらの工程を有することは、より洗練された組織を作る観点から好ましい。即ち、コアシェル型磁性粒子の粒径とコアシェル型磁性粒子の被覆層厚さを、均一且つ均質なものにすることができてより好ましい。

[0135] 磁性金属粒子を製造する工程においては、特に限定されないが、熱プラズマ法等を利用するのが好ましい。以下、熱プラズマ法を利用した磁性金属粒子の製造方法を説明する。まず、高周波誘導熱プラズマ装置にプラズマ発生用のガスとして例えばアルゴン (Ar) を流入し、プラズマを発生させる。

ここに、磁性金属粒子の原料を、Arをキャリアガスとして噴霧する。ここでプラズマ発生用のガスとしてのアルゴン流入量は特に限定されない。

[0136] 磁性金属と非磁性金属からなる磁性金属粒子の原料は、例えば、磁性金属と非磁性金属の固溶体粉末であっても、磁性金属と非磁性金属の固溶体粉末と非磁性金属粉末との混合物であっても構わない。前者の場合、第1の実施の形態のように酸化物粒子、窒化物粒子または炭化物粒子を含まない磁性材料が形成され、後者の場合、第2の実施の形態のように酸化物粒子、窒化物粒子または炭化物粒子を含む磁性材料が形成される。

[0137] なお、この際、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属の磁性金属粉末または固溶体粉末を用いる。

[0138] 磁性金属粒子を製造する工程は、熱プラズマ法に限られるものではないが、熱プラズマ法により行われることが、材料組織をナノレベルで制御しやすく、かつ、大量合成が可能であるため好ましい。

[0139] なお、磁性金属粒子に窒素が固溶したものも高い磁気異方性を有する点で好ましい。窒素を固溶させるためには、プラズマ発生用ガスとしてアルゴンと共に窒素を導入する等の方法が考えられるが、これに限定されるものではない。

[0140] 磁性金属粒子表面を炭素で被覆する工程は、磁性金属粒子を製造する工程において、炭素被覆の原料として、例えばアセチレンガスやメタンガス等の炭化水素ガスをキャリアガスと共に導入し、その炭化水素ガスを原料とする反応で炭素被覆をすすめる方法がある。この方法では、炭素被覆用にキャリアガスと共に導入される炭化水素ガスは、アセチレンガスやメタンガスに限定されるものではない。

[0141] また、炭素を含む原料を磁性金属粒子となる原料と同時に噴霧する方法も考えられる。この方法で用いる炭素を含む原料は純粋な炭素等が考えられるが、特にこれに限定されるものではない。

[0142] 上記2つの方法は、磁性金属粒子に均一・均質に炭素を被覆することができるという点から望ましい。そして、磁性金属粒子表面を炭素で被覆する工

程は、必ずしも上記2つの方法に限定されるものではない。

[0143] この磁性金属粒子表面を炭素で被覆する工程によって、磁性金属粒子に炭素被覆された粒子が得られる。これによって磁性金属粒子は炭素被覆層の内部に均一且つ均質に存在することができる。即ち、炭素被覆を行うと炭素被覆層の内部に均一且つ均質な磁性金属粒子が合成でき、炭素被覆層除去工程、酸化工程を経て生成する最終的なコアシェル型磁性粒子も均一且つ均質なものになりやすく好ましい。また、炭素被覆工程において、炭素は被覆層として存在するだけでなく、磁性金属粒子にも若干固溶する。これによって、磁性金属粒子の磁気異方性を向上することが出来るため好ましい。

[0144] 炭素で被覆した磁性金属粒子を還元雰囲気下において熱処理して、炭素を炭化水素化する工程では、磁性金属粒子の表面に存在する炭素被覆層を除去するだけでなく、加熱によって炭素や窒素の固溶を促進する効果がある。還元雰囲気としては、例えば水素もしくは一酸化炭素、メタン等の還元性気体を含む窒素またはアルゴンの雰囲気、あるいは加熱対象物の周囲を炭素材料で覆った状態での窒素またはアルゴンの雰囲気等を挙げることができる。より好ましいのは、濃度50%以上の水素ガス雰囲気である。これは炭素被覆層の除去効率が向上するからである。

[0145] また、還元性気体を含む窒素またはアルゴンの雰囲気は、気流により形成することが好ましく、その気流の流速は10mL/分以上にすることが好ましい。還元雰囲気中での加熱は、100℃～800℃の温度で行うことが好ましい。その中でも400℃以上800℃以下が好ましい。加熱温度を100℃未満にすると還元反応の進行が遅くなるおそれがある。一方、800℃を超えると、析出した金属微粒子の凝集・粒成長が短時間で進行するおそれがある。還元温度と時間は、少なくとも炭素被覆層を還元できる条件であれば、特に限定されるものではない。また、還元時間は還元温度との兼ね合いで決まり、例えば10分間以上、10時間以下の範囲とすることが好ましい。

[0146] 磁性金属粒子を酸化、窒化または炭化する工程は、磁性金属粒子の表面を

被覆する酸化物もしくは窒化物もしくは炭化物の被覆層を生成する工程であり、前述の通り、被覆層形成の容易性、耐酸化性、熱的安定性の観点から、酸化物被覆層を形成する方がより好ましい。以下、酸化処理を行う場合の工程について説明する。この工程においては、磁性金属粒子を酸化雰囲気下で加熱処理を行う。この処理によって、磁性金属粒子に含まれるMg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属を酸化する。そして、非磁性金属を磁性金属粒子の表面に析出させ、非磁性金属を含む酸化物被覆層が形成される。

[0147] 酸化する工程で用いる雰囲気は酸素やCO₂等の酸化性雰囲気であれば良く特に限定されるものではない。酸素を用いる場合は、酸素濃度が高いと酸化が瞬時に進行し発熱などにより凝集の恐れがあるため不活性ガス中に酸素が5%以下であることが望ましく、より望ましくは10ppm~3%の範囲が望ましいが特にこれに限定されるものではない。加熱温度は、室温~800℃の温度で行うことが好ましい。800℃を超えると、磁性金属粒子の凝集・粒成長が短時間で進行し、磁気特性を劣化させるおそれがあり好ましくない。

尚、この酸化する工程においては、酸化条件を制御することによって、磁性金属粒子に含有する非磁性金属や、炭素、窒素などの元素の固溶状態を制御することが出来る。すなわち長時間かけてゆっくり酸化させればさせる程、非磁性金属や、炭素、窒素などの元素が磁性金属から吐き出されこれらの元素の固溶を抑制することができるし、逆に短時間でやや素早く酸化させると、非磁性金属や、炭素、窒素などの元素の固溶を保持することが出来る。

[0148] 以上のような、製造方法によって、磁性金属粒子と、この磁性金属粒子の少なくとも一部の表面を被覆する酸化物被覆層を含み、この磁性金属粒子が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属と、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属と、炭素および窒素

から選ばれる少なくとも1つの元素とを含み、先の酸化物被覆層が磁性金属粒子の構成成分の1つである非磁性金属を少なくとも1つ含む酸化物からなる、コアシェル型磁性粒子を製造することが可能となる。

[0149] 製造されたコアシェル型磁性粒子は、第1の樹脂を含む液状物質と混合し、混練物を生成する。その後、所望の形状に成型し、磁性部材を形成する。第1の樹脂を含む液状物質は、第1の樹脂を溶媒中に溶解した溶液でも構わないし、硬化前のエポキシのような液状物質でも構わない。例えば、以下に限定されないが、ひとつの方法として第1の樹脂を有機溶媒中に溶解し、コアシェル型磁性粒子と混合し、乾燥、造粒後、プレスにより成型することが考えられる。

[0150] 成型された磁性部材は、第2の樹脂を含む液状物質に含浸され、溶媒を飛散もしくは硬化することで、磁性部材の少なくとも表面に第2の樹脂からなる被膜層を形成することが出来る。被膜層を形成する際、第2の樹脂を減圧下で含浸することが望ましい。減圧下で行うことにより、磁性部材の内部に存在する空隙部にも第2の樹脂が進入しやすくなるためである。この観点からは、真空中で含浸することがより望ましい。

[0151] なお、第3の実施の形態のコアシェル型磁性材料のように、コアシェル型磁性粒子の少なくとも一部表面に高分子化合物を有する構造を製造する場合、コアシェル型磁性粒子表面に吸着する高分子化合物を用いる混練物を生成する工程の際に、オキシエチレン単位およびアミノ基を持つ高分子化合物が含まれる溶媒中にコアシェル型磁性粒子および第1の樹脂を混合し、有機溶媒中でコアシェル型磁性粒子を分散させる。この時、コアシェル型磁性粒子、オキシエチレン単位およびアミノ基を持つ高分子化合物、および第1の樹脂を有機溶剤中に同時に混合しても、有機溶剤中に逐次的に加えても構わない。この時、使用する有機溶媒は高分子化合物および第1の樹脂となる誘電体樹脂が溶解できるものであればよい。

[0152] 使用する有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤

、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶剤や、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラデカン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶剤を用いることもできる。また、1種を単独で又は2種以上を組合わせて使用してもよい。

[0153] ここで、用いられる溶媒は、20℃における蒸気圧が10mmHg以上である溶剤であることが望ましい。20℃における蒸気圧が10mmHg未満の場合は、スラリーを固化した後も材料内に溶剤が残存してしまい、材料の誘電特性などの信頼性を悪化させるので好ましくない。

[0154] これらを混合した後、分散する方法はとくに限定されないが、超音波による分散処理、ロールミル、サンドミル、ホモジナイザー、或いは三本ロールなどの混練機などの方法が好適である。なお、かかる処理はできるだけ粒子の酸化を抑制するためアルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。

[0155] また、上述のように第1の樹脂として、オキシエチレン単位およびアミノ基を持つ高分子化合物を用いる場合、オキシエチレン単位およびアミノ基を持つ高分子化合物が含まれる溶媒中にコアシェル型磁性粒子を混合し、有機溶媒中でコアシェル型磁性粒子を分散させる。その後、成型を司るバインダ樹脂を導入しスラリー化した分散液から成型し、膜化する。得られるスラリーを成型する方法としては、基板に塗布する方法、具体的にはドクターブレード法により基板に均一に塗布し、乾燥させる方法がある。またスラリーを型枠で乾燥固化させた後、プレスにより成型するなどの方法もある。なおこれらの方法はできるだけ粒子の酸化を抑制するためアルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。

[0156] さらに以上のようにして固形化された成形体を、含浸処理などによる第2の樹脂の被覆を行い、高周波用磁性材料を得ることができる。

[0157] 以上の製造方法により、第 1、第 2 または第 3 の実施の形態のコアシェル型磁性材料を製造することが可能である。

[0158] (第 6 の実施の形態)

本実施の形態のコアシェル型磁性材料の製造方法は、第 4 の実施の形態のコアシェル型磁性材料、すなわち、第 1 の樹脂が、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアミノ基を含む高分子化合物を含有するコアシェル型磁性材料の製造方法である。この製造方法は、磁性金属と非磁性金属からなる磁性金属粒子を製造する工程と、磁性金属粒子を酸化、窒化または炭化しコアシェル型磁性粒子を形成する工程と、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアルキルアミノ基を含む高分子化合物と、炭化水素鎖が主骨格となる高分子化合物が含まれる溶媒中にコアシェル型磁性粒子を混合し、溶媒中で上記コアシェル型磁性粒子を分散させた分散液を生成する工程と、分散液を成型し膜化する工程とを備え、磁性金属が、Fe, Co, Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの磁性金属であり、非磁性金属が、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、Ba および Sr から選ばれる少なくとも 1 つの非磁性金属である。以下、第 5 の実施の形態と重複する内容については記述を省略する。

[0159] この製造方法の場合は、オキシエチレン単位およびアミノ基を持つ高分子化合物が含まれる溶媒中にコアシェル型磁性粒子を混合し、有機溶媒中でコアシェル型磁性粒子を分散させ分散液を生成する。その後、成型を司る第 2 の樹脂を導入しスラリー化した分散液から成型し、膜化する。得られるスラリーを成型する方法としては、基板に塗布する方法、具体的にはドクターブレード法により基板に均一に塗布し、乾燥させる方法がある。またスラリーを型枠で乾燥固化させた後、プレスにより成型するなどの方法もある。なおこれらの方法はできるだけ粒子の酸化を抑制するためアルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。

[0160] (第 7 の実施の形態)

本実施の形態のデバイス装置は、第 1、第 2、第 3 または第 4 の実施の形

態のコアシェル型磁性材料を有する高周波用デバイス装置である。したがって、第 1 の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。このデバイス装置は、例えば、インダクタ、チョークコイル、フィルター、トランス等の高周波磁性部品や電波吸収体である。

[0161] このデバイス装置に適用するために、コアシェル型磁性材料は、種々の加工を施すことを許容する。例えば焼結体の場合は、研磨や切削等の機械加工が施され、粉末の場合はエポキシ樹脂、ポリブタジエンのような樹脂との混合が施される。必要に応じてさらに表面処理が施される。高周波磁性部品がインダクタ、チョークコイル、フィルター、トランスである場合には巻線処理がなされる。

[0162] 本実施の形態のデバイス装置によれば、特に GHz 帯域で優れた特性と高い信頼性を有するデバイス装置が実現可能となる。

[0163] (第 8 の実施の形態)

本実施の形態のアンテナ装置は、第 1、第 2、第 3 または第 4 の実施の形態のコアシェル型磁性材料を有するアンテナ装置である。したがって、第 1、第 2、第 3 または第 4 の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。本実施の形態のアンテナ装置は、給電端子と、一端に給電端子が接続されるアンテナエレメントと、このアンテナエレメントから放射される電磁波の伝送損失を抑制するためのコアシェル型磁性材料を備えている。

[0164] 図 4 は、本実施の形態のアンテナ装置の構成図である。図 4 (a) は斜視図、図 4 (b) は図 4 (a) における A-A 矢視断面図である。コアシェル型磁性材料 2 が、給電端子 4 が一端に接続されるアンテナエレメント 6 と、配線基板 8 との間に設けられている。この配線基板 8 は、例えば、携帯機器の配線基板であり、例えば、金属の筐体で囲まれている。

[0165] 例えば、携帯機器のアンテナが電磁波を放射する際、アンテナと、携帯機器の筐体などの金属とが、一定以上に近接すると、金属内に生じる誘導電流により電磁波の放射が妨げられてしまう。しかしアンテナ近傍にコアシェル型磁性材料を配置することで、アンテナと、筐体などの金属とを近接させて

も、誘導電流が発生せず、電波通信を安定化でき、携帯機器を小型化しうる。

[0166] 本実施の形態のように、コアシェル型磁性材料 2 を、給電端子 4 を挟む 2 本のアンテナエレメント 6 と、配線基板 8 との間に挿入することで、アンテナエレメント 6 が電磁波を放射する際、配線基板 8 に生じる誘導電流を抑制し、アンテナ装置の放射効率を上げることができる。

[0167] (第 9 の実施の形態)

本実施の形態のアンテナ装置は、アンテナ装置が有限地板と、有限地板上方に設けられ、一辺が上記有限地板に接続され、この一辺と略平行な屈曲部を備える矩形導体板と、有限地板上方に有限地板と略平行に配置され、先の一辺に略垂直方向に延伸し、給電点が矩形導体板の先の一辺に対向する他辺の近傍に位置するアンテナと、有限地板とアンテナとの間の少なくとも一部の空間に設けられる磁性体とを有する。そして、この磁性体が第 1、第 2、第 3 または第 4 の実施の形態に記載したコアシェル型磁性材料である。したがって、第 1、第 2、第 3 または第 4 の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。

[0168] なお、ここで上方とは、あくまで有限地板が下方にある場合を基準にした位置関係を示すための表現であり、必ずしも、常に鉛直方向に対して、上方にあることを示す表現ではない。また、上方とは 2 つの要素が接している場合も包含する概念とする。

[0169] 図 5 は、本実施の形態のアンテナ装置の構成図である。図 5 (a) は斜視図、図 5 (b) は断面図、図 5 (c) は変形例の断面図である。

[0170] このアンテナ装置は、有限地板 10 と、有限地板 10 上方に設けられる矩形導体板 12 と、有限地板 10 上方に有限地板 10 と略平行に配置されるアンテナ 14 と、有限地板 10 とアンテナ 14 との間の少なくとも一部の空間に設けられる磁性体 16 とを有している。図 2 では、有限地板 10 と矩形導体板 12 との間に磁性体 16 が挿入される構成となっている。なお、図 5 (a) では、磁性体 16 については、アンテナ装置の構成を分かりやすくする

ために、アンテナ装置と分離して図示している。

[0171] また、図5（b）では、磁性体16と、有限地板10、矩形導体板12との間に空間を設けるよう図示している。しかしながら、磁性体16挿入の効果をも高めるためには、これらの空間を排除し、磁性体16と有限地板10、矩形導体板12とを接触させることがより望ましい。更に、図5（b）では、磁性体16は矩形導体板12と有限地板の間にだけ挿入されているが、図5（c）の変形例の様に、矩形導体板12の外をはみ出してアンテナ14の部分にまで挿入されていても良いし、また、アンテナ14と矩形導体板12の間にも挿入されていても良い。

[0172] もっとも、磁性体16と、有限地板10、矩形導体板12、アンテナ14との密着性の観点などから、それぞれの間の空間に他の材料を介在させる必要が生ずる場合も考えられる。このような場合には、有限地板10とアンテナ14の間の空間のうち、磁性体が占める空間以外の空間を誘電体が占め、この誘電体と磁性体の屈折率が同じ値である誘電体と磁性体の組み合わせを選ぶのがより好ましい。

[0173] これは、磁性体単独、もしくは屈折率の違う磁性体と誘電体の組み合わせの場合は、磁性体と空気の界面、もしくは磁性体と誘電体の界面において電波の反射が起こり、磁性体または誘電体に損失がある場合にはアンテナ装置の放射効率の劣化を招き、損失が無い場合にも狭帯域化の原因となってしまうからである。空間の屈折率を一定にすることによって、不要な電波反射を抑制でき、放射効率の劣化を抑制することが可能となる。

[0174] 有限地板10と矩形導体板12は、ともに導電性の材料で形成されている。矩形導体板12は、その一辺が有限地板10に接続され、電氣的に短絡した状態となっている。そして、この一辺と略平行な屈曲部18を備えている。また、アンテナ14は矩形導体板12上方に設けられ、アンテナ14は、矩形導体板12が有限地板10に接する一辺に略垂直方向に延伸している。そしてアンテナ14の給電点22が矩形導体板12の先の一辺に対向する他辺の近傍に位置している。図5では、アンテナ14はダイポールアンテナで

ある。

[0175] なお、矩形導体板 12 の屈曲部 18 は、矩形の導体板を折り曲げることによって形成しても、あるいは、電氣的に等価であれば、折り曲げる代わりに 2 枚の矩形導体板を用意して、両者を半田付け等の方法で物理的、電氣的に接続しても良い。また、図 2 のアンテナ装置では矩形導体板 12 の屈曲部 18 は直角になっており、有限地板 10 に平行な部分と垂直な部分から構成されている。しかし、この構造は本質ではなく、矩形導体板 10 の下の電磁波伝搬が得られれば、特に、この構造を有しなくともよい。すなわち、矩形導体板 12 を、必ずしも直角に曲げる必要も有限地板 10 に平行または垂直な部分を設けることも必須でない。

[0176] また、アンテナ 14 の給電点 22 が矩形導体板 12 の先の一辺に対向する他辺の近傍に位置するとは、給電点 22 の位置が上記他辺から、アンテナ 14 の動作周波数の電磁波の 6 分の 1 波長以下の範囲を意味するものとする。後述のように、アンテナ整合を取るための給電点 22 の位置調整範囲がこの範囲にあることがその理由である。

[0177] 図 5 では、アンテナ 14 がダイポールアンテナである場合を例示した。図 5 のダイポールアンテナは、2 本の線状導体を 1 直線状に並べてその間を給電する。

[0178] 図 6 は、本実施の形態のアンテナ装置の第 1 の変形例の構成図である。この変形例においては、アンテナ 14 として、板状ダイポールアンテナを適用している。板状ダイポールアンテナは、2 枚の導体板を並べた中央を給電し、給電点 22 に近い側の辺を給電点から離れるに従って 2 枚の導体板の間隔が広がるように斜めに加工した、ダイポールアンテナの変種の 1 つである。板状ダイポールアンテナは、線状導体を用いるダイポールアンテナよりも広帯域な特性を実現できるという利点がある。

[0179] 図 7 は、本実施の形態のアンテナ装置の第 2 の変形例の構成図である。図 7 (a) は斜視図、図 7 (b) は断面図、図 7 (c) は第 2 の変形例の更なる変形例である。この変形例においては、アンテナ 14 として、モノポール

アンテナを適用している。モノポールアンテナは、図5のダイポールアンテナに対し、矩形導体板12から遠い側の線状導体を無くし、給電点22が有限地板10上になるよう給電点22側を折り曲げたアンテナである。アンテナ装置の一層の小型化を実現するためには、ダイポールアンテナよりもモノポールアンテナの方が好ましい。

[0180] 図5(a)、(b)、図6、図7(a)、(b)に示されるように、磁性体16は、アンテナ14と矩形導体板12の間の少なくとも一部、例えば、矩形導体板12と有限地板10の間に挿入される。

[0181] 以上の構成により、本実施の形態のアンテナ装置は、低姿勢化を含む小型化した場合でもインピーダンス整合を取ることができ、且つ、広帯域な特性を得ることができる。

[0182] (第10の実施の形態)

本実施の形態のアンテナ装置は、配線基板と、配線基板に設けられた給電端子に接続される螺旋状のアンテナエレメントと、螺旋状のアンテナエレメントの内側に設けられる磁性体備える形態機器である。そして、この磁性体が、第1、第2、第3または第4の実施の形態のコアシェル型磁性材料となっている。したがって、第1、第2、第3または第4の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。

[0183] 図8は、本実施の形態のアンテナ装置の構成図である。コアシェル型磁性材料24が、配線基板26と、配線基板内に設けられたアンテナの給電端子28、アンテナ可動部32を介して接続される螺旋状のアンテナエレメント30の内側に設けられている。この配線基板26は、例えば、携帯機器の図示しない無線回路を搭載する配線基板であり、例えば、ABS、PC（ポリカーボネート）などの非導電性樹脂の筐体で囲まれている。さらにアンテナ可動部32は可動方向34のように90度に可動する方式、引き出し式、360度可動式などが考えられる。

[0184] 図9は、本実施の形態のアンテナ装置の詳細説明図である。アンテナカバー36は非導電性の樹脂からなり、箱部36aと蓋部36bとからなる。箱

部 3 6 a にはアンテナ可動部 3 2 が挿入されており、内部に螺旋状のアンテナエレメント 3 0 が設けられている。アンテナ可動部 3 2 と螺旋状のアンテナエレメント 3 0 は電氣的に接続されている。この状態で蓋部 3 6 b が箱部 3 6 a に溶着や接着剤で接続されてアンテナカバー 3 6 が形成される。螺旋状のエレメント 3 0 の内部の空洞 3 6 c にコアシェル型磁性材料 2 4 が設けられている。

[0185] 本実施の形態の動作原理を説明する。アンテナエレメント 3 0 は螺旋状で構成されているため、小さい領域でアンテナ長を長くできるだけでなく、インダクタンス成分が大きくなり、誘電率よりも透磁率による影響を受ける。従って、螺旋状のアンテナエレメント 3 0 内部にコアシェル型磁性材料 2 4 を設けることにより、誘電率、特に損失成分が多少大きくても影響は小さく、透磁率の影響は大きく受けるので損失成分、つまり複素比透磁率の虚部が小さい材料で放射効率の低下を少なく、複素比透磁率の実部による小形化の効果が期待できる。

[0186] 本実施の形態のように、コアシェル型磁性材料 2 4 を、螺旋状のアンテナエレメント 3 0 の内側に配置することで、アンテナエレメント 3 0 を小形化でき、集中定数回路を用いた場合に比べて、回路部分で生じる集中的な損失を軽減できるため、アンテナ装置の放射効率を上げることができる。

[0187] (第 1 1 の実施の形態)

本実施の形態のアンテナ装置は、第 1、第 2、第 3 または第 4 のコアシェル型磁性材料の周りに形成されるアンテナエレメントを備える。本実施の形態によれば、小型・高効率・高信頼性のアンテナが提供される。

[0188] 図 1 0 は、本実施の形態のアンテナ装置の断面構成図である。アンテナ装置の要部断面を示している。コアシェル型磁性粒子 1 1 0 の集合体の粒子間の空隙にまで延在するように表面を被覆する第 2 の樹脂 1 4 0 の表面に形成されるアンテナエレメント 1 8 0 からなるアンテナ装置である。アンテナエレメント 1 8 0 は、第 2 の樹脂 1 4 0 に密着し、コアシェル型磁性材料 1 0 0 を周回するよう形成されている。

[0189] ここで、第2の樹脂140は、ガラス転移温が60℃以上であり、硬化剤として少なくとも酸無水物を含むエポキシ樹脂であることが望ましい。これによって小型・高効率・高信頼性のアンテナが提供される。

[0190] なお、アンテナとしての性能を考えた場合、アンテナエレメントから磁性部材の間隔は遠いほど好ましい。一方で、実装空間を考えた場合、第2の樹脂厚を含むアンテナエレメントー磁性部材間隔は小さいほうが好ましい。そのため、望ましいアンテナエレメントー磁性部材間隔が存在する。検討の結果、この間隔は、平均値が0.01mm以上1mm以下であることが好ましく、0.1mm以上0.5mm以下であることがより好ましいことが見出された。また、ここではアンテナエレメントがコアシェル型磁性粒子の第2の樹脂に密着する場合を例に説明したが、アンテナエレメントーコアシェル型磁性粒子間の一部に空隙あるいは空間が存在しても構わない。

[0191] (第12の実施の形態)

本実施の形態のアンテナ装置は、第11の実施の形態のアンテナ装置に対し、コアシェル型磁性材料とアンテナエレメントの間に、コアシェル型磁性材料より低誘電率の誘電体が挿入される点で異なっている。

[0192] 図11は、本実施の形態のアンテナ装置の断面構成図である。コアシェル型磁性材料100とアンテナエレメント180の間に、誘電体190が挿入されている。本実施の形態により、さらに小型化・高効率のアンテナが提供される。

[0193] この誘電体190は、液晶ポリマー、エポキシ樹脂、PVB、PVA、ポリスチレン、ポリオレフィン、塩化ビニル樹脂、シアノアクリレート系樹脂、ナイロン系、フッ素樹脂、ポリカーボネート、エチルセルロース、ポリビニルアセテート、ポリアクリロニトリル、PET、ポリフェニルエーテル、ポリアセタール、ポリウレタン、ポリイミド、の単独重合体および共重合体より選ばれることが望ましい。

[0194] エレメントと複合材の間に挿入される誘電体190はコアシェル型磁性材料よりも誘電率が小さいことが好ましく、半分以下がより好ましい。

[0195] コアシェル型磁性材料は磁性部材とこれを被覆する樹脂で形成されるため一般に誘電率が樹脂単体よりも大きい。本実施の形態のアンテナ装置はアンテナエレメント直下の磁芯となるコアシェル型磁性材料の誘電率が大きいと放射特性が低下する。従って、誘電率の小さい誘電体をアンテナエレメントとコアシェル型磁性材料の間に挿入することで直接アンテナエレメントをコアシェル型磁性材料表面に形成するよりも、高い放射特性を実現出来る。

[0196] このため挿入される誘電体はコアシェル磁性材料よりも誘電率が小さければ良く、特に限定されるものではない。例えば低誘電率セラミックスや低誘電率セラミックスと樹脂との複合材、紙、あるいは工業的に広く使用される樹脂である。

[0197] この誘電体は、特に限定されないが、工業的には容易に被覆できることが好ましい。この点を考慮すると、上記誘電体が液晶ポリマー、エポキシ樹脂、PVB、PVA、ポリオレフィン、塩化ビニル樹脂、シアノアクリレート系樹脂、ナイロン系、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、エチルセルロース、ポリビニルアセテート、ポリアクリロニトリル、PET、ポリフェニルエーテル、ポリアセタール、ポリウレタン、ポリイミド、の単体重合体および共重合体より選ばれることが好ましい。

[0198] 上述のように、アンテナとしての性能を考えた場合、アンテナエレメントー磁性部材間隔は、平均値が0.01mm以上1mm以下であることが好ましく、0.1mm以上0.5mm以下であることがより好ましいことが見出されている。第2の樹脂厚と挿入する誘電体厚の和が上記範囲に納まることが望ましい。また、挿入される誘電体は作製プロセス上、2層以上であっても構わない。また、アンテナエレメントとコアシェル型磁性材料の間の一部に空隙あるいは空間が存在しても構わない。

[0199] (第13の実施の形態)

本実施の形態の磁性材料は、複数の非コアシェル型磁性粒子が第1の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、磁性部材表面を被覆し、第1の樹脂と異なる第2の樹脂からなる被膜層とを備え、第1の樹脂は、炭化水素鎖

が主骨格となるポリビニル系高分子化合物であり、第2の樹脂は、エポキシ樹脂であり、かつ磁性粒子が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属を含む。

[0200] 本実施の形態の磁性材料は、磁性粒子がコアシェル型磁性粒子ではなく非コアシェル型磁性粒子である点、および、第1の樹脂および第2の樹脂の材料が限定される点において第1の実施の形態と異なっている。第1の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。

[0201] 本実施の形態によれば、耐酸化性がコアシェル型磁性粒子に劣る非コアシェル型磁性粒子を用いた磁性材料であっても、高い周波数帯域、特にGHz帯域で優れた特性を有し、かつ、高い耐環境性を備える磁性材料が実現される。

[0202] (第14の実施の形態)

本実施の形態の磁性材料は、複数の非コアシェル型磁性粒子が第1の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、磁性部材表面を被覆し、第1の樹脂と異なる第2の樹脂からなる被膜層とを備え、第1の樹脂は、ポリビニル骨格内に少なくともブチラールユニットを含んでなる高分子化合物であり、第2の樹脂は、酸無水物を硬化剤成分としたエポキシ樹脂であり、かつ磁性粒子が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属を含む。

[0203] 本実施の形態の磁性材料は、磁性粒子がコアシェル型磁性粒子ではなく非コアシェル型磁性粒子である点、および、第1の樹脂および第2の樹脂の材料が限定される点において第1の実施の形態と異なっている。第1の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。

[0204] 本実施の形態によれば、耐酸化性がコアシェル型磁性粒子に劣る非コアシェル型磁性粒子を用いた磁性材料であっても、高い周波数帯域、特にGHz帯域で優れた特性を有し、かつ、高い耐環境性を備える磁性材料が実現される。

[0205] 以上、具体例を参照しつつ本発明の実施の形態について説明した。上記、

実施の形態はあくまで、例として挙げられているだけであり、本発明を限定するものではない。また、実施の形態の説明においては、コアシェル型磁性材料、コアシェル型磁性材料の製造方法、デバイス装置、およびアンテナ装置等で、本発明の説明に直接必要としない部分等については記載を省略したが、必要とされるコアシェル型磁性材料、コアシェル型磁性材料の製造方法、デバイス装置、およびアンテナ装置等に関わる要素を適宜選択して用いることができる。

[0206] その他、本発明の要素を具備し、当業者が適宜設計変更しうる全てのコアシェル型磁性材料、コアシェル型磁性材料の製造方法、デバイス装置、およびアンテナ装置は、本発明の範囲に包含される。本発明の範囲は、特許請求の範囲およびその均等物の範囲によって定義されるものである。

実施例

[0207] 以下に、本発明の実施例を比較例と対比しながらより詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例での磁性金属粒子および酸化物粒子の平均粒径の測定はTEM観察に基づいて行う。具体的には、TEM観察（写真）で写し出された個々の粒子の最も長い対角線と最も短い対角線を平均したものをその粒子径とし、その平均から求める。写真は、単位面積 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ を3ヶ所以上とり平均値を求める。また、酸化物被覆層の厚さはTEM観察によって求めた。具体的には、TEM観察による写真を単位面積 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の範囲で3ヶ所以上とり、その範囲に含まれる個々の粒子の酸化物被覆層を求め、その平均値を求める。また、この範囲に存在するコアシェル型磁性粒子と、酸化物粒子の数をカウントすることで、粒子数の量比を算出する。また、酸化物粒子の体積割合（酸化物粒子と磁性金属粒子の合計体積に対する酸化物粒子の体積割合）は酸化物粒子の平均粒径、磁性金属粒子の平均粒径とその数割合から簡易的に算出する。

[0208] また、微構造の組成分析はEDX分析に基づいて行う。この分析により、酸化物粒子中の非磁性金属／磁性金属（原子比）と、酸化物被覆層中の非磁性金属／磁性金属（原子比）の大小関係を求める。

[0209] (コアシェル型磁性粒子1の合成)

高周波誘導熱プラズマ装置のチャンバー内にプラズマ発生用ガスとしてアルゴンを40L/分で導入し、プラズマを発生させる。このチャンバー内のプラズマに原料である平均粒径10 μ mでFe:Co:Alが原子比で70:30:2.5であるFeCoAl固溶粉末(Al量はFeCoが100に対して2.5at%)と平均粒径3 μ mのAl粉末を固溶粉末中のFeCo100に対して5at%になるようにアルゴン(キャリアガス)と共に3L/分で噴射する(即ち、FeCoに対する全Al量は5at%で、その内2.5at%はFeCoAl固溶粉末として、残りの2.5at%はAl粉末として投入する)。これにより、磁性金属粒子と非磁性金属粒子を製造する。

[0210] また噴射と同時に、チャンバー内に炭素被覆の原料としてアセチレンガスをキャリアガスと共に導入し、磁性金属粒子が炭素で被覆された粒子を得る。この炭素被覆磁性金属粒子を500mL/分、濃度99%の水素フロー下、600℃にて還元処理し、室温まで冷却した後、酸素含有雰囲気中にて取り出して酸化することにより、コアシェル型磁性材料を製造する。このとき、非磁性金属粒子も酸化され酸化物粒子が形成される。

[0211] 得られたコアシェル型磁性材料は、コアシェル型磁性金属粒子と酸化物粒子から成り、コアシェル型磁性金属粒子に含まれる磁性金属粒子の平均粒径が 17 ± 4 nm、酸化物被覆層の厚さが 1.7 ± 0.3 nmである。コアの磁性金属粒子はFe-Co-Al-Cで構成され、酸化物被覆層はFe-Co-Al-Oで構成されている。

[0212] 磁性金属粒子のXRD測定では、FeCoのピークしか検出されず、且つ、FeCoの格子定数は2.87程度である。即ち、磁性金属粒子に含まれるAlとCはFeCoに固溶した状態で、且つ、低粒径でコアシェル構造を取ることによって、FeCoの格子が若干歪んだ状態であることが分かる。固溶していることはTEMによる粒子の回折パターンや高分解能TEM写真からも確認される。

[0213] 酸化物被覆層は厚さ、組成ともにバラツキが小さく均質である。また、磁性金属粒子間に、 $Al-O$ で構成された（一部 $FeCo$ 固溶）、平均粒径 $10 \pm 3 \text{ nm}$ 程度の酸化物粒子が多数存在している。酸化物粒子の粒径、組成ともにバラツキが小さく均質である。酸化物粒子中の $Al/(Fe+Co)$ は、酸化物被覆層中の $Al/(Fe+Co)$ よりも大きくなっている。酸化物粒子数は、コアシェル型磁性粒子数の50%程度である。

[0214] （コアシェル型磁性粒子2の合成）

高周波誘導熱プラズマ装置のチャンバー内にプラズマ発生用ガスとしてアルゴンを40L/分で導入し、プラズマを発生させる。このチャンバー内のプラズマに原料である平均粒径 $10 \mu\text{m}$ で $Fe:Co:Al$ が原子比で70:30:5である $FeCoAl$ 固溶粉末（ Al 量は $FeCo$ が100に対して5at%）をアルゴン（キャリアガス）と共に3L/分で噴射する。

[0215] また噴射と同時に、チャンバー内に炭素被覆の原料としてアセチレンガスをキャリアガスと共に導入し、磁性金属粒子が炭素で被覆された粒子を得る。この炭素被覆磁性金属粒子を500mL/分、濃度99%の水素フロー下、600℃にて還元処理し、室温まで冷却した後、酸素含有雰囲気中にて取り出して酸化することにより、コアシェル型磁性粒子を製造する。

[0216] コアシェル型磁性金属粒子に含まれる磁性金属粒子の平均粒径が $19 \pm 4 \text{ nm}$ 、酸化物被覆層の厚さが $1.9 \pm 0.3 \text{ nm}$ である。コアの磁性金属粒子は $Fe-Co-Al-C$ で構成され、酸化物被覆層は $Fe-Co-Al-O$ で構成されている。

[0217] 磁性金属粒子のXRD測定では、 $FeCo$ のピークしか検出されず、且つ、 $FeCo$ の格子定数は2.87程度である。即ち、磁性金属粒子に含まれる Al と C は $FeCo$ に固溶した状態で、且つ、低粒径でコアシェル構造を取ることによって、 $FeCo$ の格子が若干歪んだ状態であることが分かる。固溶していることはTEMによる粒子の回折パターンや高分解能TEM写真からも確認される。酸化物被覆層は厚さ、組成ともにバラツキが小さく均質である。

[0218] (実施例 1 ~ 5、比較例 1、2)

上記の方法で作製したコアシェル型磁性粒子と第 1 の樹脂とを 100 : 15 の重量割合で混合し、厚膜化する。更に、厚膜化した磁性部材に、第 2 の樹脂を真空中 (-0.08 MPa 以下) で含浸し、乾燥・硬化させ、評価用試料とする。

[0219] (実施例 6)

上記の方法で作製したコアシェル型磁性粒子 1 と *solisperse 20000* (*Lubrizol* 製) とポリビニルブチラル樹脂 (*PVB*: ポリビニルアルコールユニット 25%) とを 100 : 5 : 10 の重量割合で混合し、厚膜化する。更に、厚膜化した磁性部材に、ビス F 系エポキシ樹脂を真空中で含浸し、乾燥・硬化させ、評価用試料とする。

[0220] (実施例 7)

上記の *FeCoAl* 合金コアシェル型粒子 1 を用い、分散剤として *solisperse 20000* (*Lubrizol* 製) を粒子 : 分散剤 = 100 : 5 の割合で混合したアセトン溶液を作製し、超音波ホモジナイザーにより 10 分間の分散処理を行う。*Ar* 雰囲気下でアセトンを除去し粉末化する。これらに室温液状であるエポキシ樹脂 (ビスフェノール F タイプ / 酸無水物液状硬化剤) を、調整粉末 : エポキシ樹脂 = 1 : 10 の割合で混合し、羽根式混合機にて簡易的に混合する。それら混合物を更に三本ロールにかけて、粒子分散エポキシ樹脂組成物を得る。このようにして得られた組成物に対し、加熱プレス装置によってプレス焼成を行う。 120°C に加熱した成型金型中に組成物を注入し 2 MPa の圧力をかけて 10 分間保持し、樹脂を仮硬化させる。その後、成型できたペレットを 150°C のオーブン中に投入し、樹脂を硬化させ磁性材料を得、評価用試料とする。

[0221] (実施例 8)

実施例 6 と同様の粒子 : *solisperse 20000* : *PVB* が 100 : 5 : 30 の割合 (重量比) となるようにアセトン中で混合、膜化した後、 120°C の金型内で成型し、実施例 1 と同様の方法で磁性材料を作製し評価

用試料とする。

[0222] (比較例 3)

実施例 6 において用いたポリビニルアルコールユニット 25% のポリビニルブチラール樹脂に代えて、ポリビニルアルコールユニット 35% のポリビニルブチラール樹脂を使用した以外は、同様のプロセスで磁性材料を作製し評価用試料とする。

[0223] 得られた実施例 1～8 および比較例 1～3 で用いたコアシェル型磁性粒子、第 1 の樹脂、第 2 の樹脂の概要を下記表 1 に示す。また、第 1 の樹脂、第 2 の樹脂に用いた樹脂の内容および特性を下記表 2 に示す。そして、実施例 1～5 および比較例 1、2 の評価用材料に関して、以下の方法で透磁率実部 (μ')、100 時間後の透磁率実部 (μ') の経時変化を調べる。その結果を下記表 3 に示す。

[0224] なお、表 3 における作成不可とは、第 2 の樹脂を含浸する際に、第 1 の樹脂が膨潤してしまい、磁性材料が形成できないことを意味する。このように、第 1 の樹脂と、第 2 の樹脂に同じ樹脂を用いると、所望の構造が形成できないという問題が生じる。

[0225] 1) 透磁率実部 μ'

凌和電子(株)製 PMM-9G1 のシステムを用いて 1 GHz 下において空気をバックグラウンドとした時と試料を配置した時との誘起電圧値およびインピーダンス値をそれぞれ測定し、これらの誘起電圧値とインピーダンス値とから透磁率実部 μ' を導出する。なお、試料は $4 \times 4 \times 0.5$ mm の寸法に加工したものを用いる。

[0226] 2) 100 時間後の透磁率実部 μ' の経時変化

評価用試料を温度 60℃、湿度 90% の高温恒湿槽内に 100 時間放置した後、再度、透磁率実部 μ' を測定し、経時変化 (100 H 放置後の透磁率実部 μ' / 放置前の透磁率実部 μ') を求める。

[0227]

[表1]

	コアシェル型磁性粒子	第1の樹脂	第2の樹脂	分散剤
実施例1	1	PVB	エポキシ A	なし
実施例2	2	PVB	テフロン	なし
実施例3	1	エポキシ B	PVB	なし
実施例4	2	ポリブタジエン	エポキシ A	なし
実施例5	2	PVB	ポリブタジエン	なし
実施例6	1	PVB	エポキシ A	あり
実施例7	1	高分子化合物	エポキシ A	あり
実施例8	1	PVB	エポキシ A	あり
比較例1	2	PVB	なし	なし
比較例2	2	PVB	PVB	なし
比較例3	1	PVB	エポキシ A	あり

[0228] [表2]

樹脂種	樹脂組成			特性	
	樹脂	硬化剤	触媒	吸水率	酸素透過係数 ($\text{cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)
エポキシ A	ビスフェノール F 型	酸無水物	イミダゾール	0.05%	0.0045×10^{-12}
エポキシ B	ビスフェノール A 型	アミン系	—	0.10%	0.0075×10^{-12}
PVB	ポリビニルブチラール	—	—	5-8%	0.081×10^{-12}
ポリブタジエン	ポリブタジエン	—	—		1.71×10^{-12}
テフロン	PTFE	—	—	0%	0.5×10^{-12}

[0229]

[表3]

	高周波磁性材料の特性	
	透磁率実部 (1GHz 下)	100hr 後の透磁率実部 μ' の経時変化(1GHz 下)
実施例 1	4.9	0.999
実施例 2	4.7	0.990
実施例 3	4.8	0.997
実施例 4	4.6	0.990
実施例 5	4.7	0.910
実施例 6	5.2	0.911
実施例 7	5.3	0.955
実施例 8	4.8	0.901
比較例 1	4.7	0.880
比較例 2	作製不可	作製不可
比較例 3	5.0	0.761

[0230] 表 3 から明らかなように実施例 1～実施例 5 に係るコアシェル型磁性材料は、比較例に示した磁性材料と比較して、100 時間後の透磁率実部 (μ') の経時変化が少なく、極めて高い熱的安定性を有することがわかる。これは、第 2 の樹脂による、空気中の酸素および水蒸気の内部への侵入を防いでいるためである。

[0231] また、実施例 6～8 は、コアシェル型磁性粒子の分散性が向上し、複合材中のパッキング密度が上がったことにより透磁率の更なる向上が見られる。

[0232] また透磁率実部 (μ') は 1 GHz のみであるが、平坦な周波数特性を示しており、100 MHz でもほぼ同じ値となっている。

[0233] 以上、実施例 1～実施例 8 のコアシェル型磁性材料では 1 GHz での透磁率実部 (μ') が高く、熱的安定性も高いため、1 GHz 帯域で例えばインダクタ、フィルター、トランス、チョークコイル、携帯電話や無線 LAN 等のアンテナ基板の様な高透磁率部品 (高い μ' と低い μ'' を利用) として利用できる可能性を有していることが分かる。さらに、実施例 1～実施例 8 のコアシェル型磁性材料は、高い耐環境性があることが実証できる。

[0234] (実施例 9)

コアシェル磁性粒子とPVBおよびアセトンを混合、成型することで磁性部材を得る。更にこれを減圧中でエポキシ樹脂に投入、磁性部材にエポキシ樹脂を含浸すると共に磁性部材表面にエポキシ樹脂を被覆し、硬化させる。コアシェル型磁性材料の誘電率は、実数部が1.5である。このような手法でコアシェル型磁性材料の磁性誘電体を作製、この表面にアンテナエレメントを形成することで磁性誘電体アンテナを作製する。この時、アンテナエレメントと磁性部材には0.1mmの間隔が存在しており、その間隔にエポキシ樹脂が形成されている状態となっている。

[0235] 本アンテナの放射効率を測定したところ、磁芯を用いない空洞のアンテナと比較して放射効率が1.0dB向上する。また、熱劣化試験を85℃で行ったところ100時間後も放射効率の劣化は無い。

[0236] (実施例 10)

実施例9と同様の手法で磁性部材を作製する。次いで実施例9と異なり、磁性部材にエポキシ樹脂を含浸すると共に磁性部材表面にエポキシ樹脂を被覆する。このエポキシ樹脂が硬化しない状態で、誘電率の実数部が3の液晶ポリマーからなる鞘の周囲にアンテナエレメントを形成した空洞アンテナに、このコアシェル型磁性材料の磁性体を挿入後、実施例9同様の熱処理条件でエポキシ樹脂を硬化させることで磁性誘電体アンテナを作製する。コアシェル型磁性材料単体の誘電率の実数部は、実施例9と同様の材料のため、1.5とする。また、アンテナエレメントと磁性部材の間隔（エポキシ樹脂厚と液晶ポリマー厚の和）は、ここでは0.4mmである。本アンテナの放射効率を測定したところ、磁芯を用いない空洞のアンテナと比較して放射効率が1.5dB向上している。また、熱劣化試験を85℃で行ったところ100時間後も放射効率の劣化はみられ無い。

[0237] (実施例 11)

実施例9と同様の手法でPVBの代わりにエポキシ樹脂を用いた磁性誘電体アンテナを作製する。この際のコアシェル型磁性材料の誘電率は、実数部

が1.4である。また、アンテナエレメントとコアシェル型磁性材料の間隔は、ここでは0.1mmである。本アンテナの放射効率を測定したところ、磁芯を用いない空洞のアンテナと比較して放射効率が1.5dB向上する。また、熱劣化試験を85℃で行ったところ100時間後も放射効率の劣化はみられない。

[0238] (比較例4)

実施例9において、磁性部材に樹脂を含浸すること無くアンテナエレメントを形成、磁性誘電体アンテナを作製する。本アンテナの放射効率を測定したところ、空洞のアンテナと比較して放射効率が-1.5dB劣化する。また、85℃の熱劣化試験20時間後には-2.0dBの放射効率劣化が発生、100時間後では-2.5dBの放射効の率劣化が見られる。

[0239] (比較例5)

実施例9において、樹脂を樹脂含浸せずにディップすることで空洞アンテナに挿入して磁性誘電体アンテナを作製する。本アンテナの放射効率は、空洞のアンテナと比較して1.5dB向上する。しかしながら、85℃の熱劣化試験20時間後には、-1.8dBの放射効率劣化が発生、100時間後では-2.0dBの放射効率劣化がみられる。

[0240] 実施例9～11では、第11または第12の実施の形態に記載したアンテナ構造によることで放射効率の高い、耐環境性に優れたアンテナ装置を製造出来る。

[0241] (実施例12)

この実施例は、実施例1におけるコアシェル型粒子に代えて、非コアシェル型粒子を使用した点以外は、基本的に異なる点はない。従って、実施例1と同一の点については説明を省略し、異なる点を中心に以下説明する。上記、非コアシェル型粒子として、ここでは、 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ ナノ粒子を用いた。変形例として、 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ ナノ粒子と同様に、Fe、Co、Niを含む磁性金属粒子やフェライトなどのFe系酸化物粒子も使用することが可能である。この実施例で使用した粒子の特性は、実施例1で製造した粒子と同様の特

性を有し、かつ、更に汎用性の高い原料を使用することによって、特殊な製造工程を経ずに形成することが出来る長所がある。この材料を使用してアンテナ装置を形成した場合には、実施例 9 と同様の構造及び特性を得る事が可能である。

符号の説明

[0242]	2	コアシェル型磁性材料
	4	給電端子
	6	アンテナエレメント
	8	配線基板
	10	有限地板
	12	矩形導体板、櫛型線状導体
	14	アンテナ
	16	磁性体
	16a	第1の磁性体層
	16b	第2の磁性体層
	18	屈曲部
	20	同軸線路
	22	給電点
	24	コアシェル型磁性材料
	26	配線基板
	28	アンテナの給電端子
	30	アンテナエレメント
	32	アンテナ可動部
	34	可動方向
	36	アンテナカバー
	36a	箱部
	36b	蓋部
	36c	空洞

- 1 0 0 コアシェル型磁性材料
- 1 1 0 コアシェル型磁性粒子
- 1 1 1 磁性金属粒子
- 1 1 2 被覆層
- 1 1 3 高分子化合物
- 1 2 0 結合材
- 1 3 0 磁性部材
- 1 4 0 被膜層
- 1 5 0 空隙
- 1 8 0 アンテナエレメント
- 1 9 0 誘電体
- 2 0 0 コアシェル型磁性材料
- 3 0 0 コアシェル型磁性材料

請求の範囲

- [請求項1] 複数のコアシェル型磁性粒子が第1の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、
前記磁性部材表面を被覆し、前記第1の樹脂と異なる第2の樹脂からなる被膜層とを備え、
前記コアシェル型磁性粒子が、磁性金属粒子と前記磁性金属粒子の少なくとも一部の表面を被覆する被覆層を含み、前記磁性金属粒子が、Fe, Co, Niからなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属を含み、前記被覆層が前記磁性金属を少なくとも1つ含む酸化物、窒化物または炭化物からなることを特徴とするコアシェル型磁性材料。
- [請求項2] 前記第2の樹脂の酸素透過係数は、前記第1の樹脂の酸素透過係数よりも小さいことを特徴とする請求項1記載のコアシェル型磁性材料。
- [請求項3] 前記第2の樹脂の吸水率は、前記第1の樹脂の吸水率よりも低いことを特徴とする請求項1記載のコアシェル型磁性材料。
- [請求項4] 前記第2の樹脂の酸素透過係数は、 $1.70 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のコアシェル型磁性材料。
- [請求項5] 前記第1の樹脂が、PVB、PVA、エポキシ系、ポリブタジエン系、テフロン（登録商標）系、ポリスチレン系から選ばれる樹脂であって、前記第2の樹脂がPVB、エポキシ系、テフロン（登録商標）系から選ばれる樹脂であることを特徴とする請求項1記載のコアシェル型磁性材料。
- [請求項6] 前記磁性部材が、さらに、前記磁性金属粒子間の少なくとも一部に存在し、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1つの非磁性金属を含む酸化物粒子、窒化物粒子または炭化物粒子を含むことを特徴

とする請求項 1 記載のコアシェル型磁性材料。

[請求項7] 前記コアシェル型磁性粒子の少なくとも一部表面に、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアミノ基を含む高分子化合物を有することを特徴とする請求項 1 記載のコアシェル型磁性材料。

[請求項8] 前記第 1 の樹脂が、分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアミノ基を含む高分子化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載のコアシェル型磁性材料。

[請求項9] 前記第 1 の樹脂または前記第 2 の樹脂が、分子鎖中に存在する水酸基が繰り返し単位につき 30%以下であることを特徴とする請求項 1 記載のコアシェル型磁性材料。

[請求項10] 前記第 1 の樹脂は、炭化水素鎖が主骨格となるポリビニル系高分子化合物であり、前記第 2 の樹脂は、エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載のコアシェル型磁性材料。

[請求項11] 前記第 1 の樹脂は、ポリビニル骨格内に少なくともブチラールユニットを含んでなる高分子化合物であり、前記第 2 の樹脂は、酸無水物を硬化剤成分としたエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載のコアシェル型磁性材料。

[請求項12] 磁性金属と非磁性金属からなる磁性金属粒子を製造する工程と、
前記磁性金属粒子を酸化、窒化または炭化しコアシェル型磁性粒子を形成する工程と、

前記コアシェル型磁性粒子を第 1 の樹脂を含む液に混合し混練物を生成する工程と、

前記混練物を成型し磁性部材を形成する工程と、

前記磁性部材の表面に第 2 の樹脂を含浸し被膜層を形成する工程とを備え、

前記磁性金属が、Fe, Co, Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの磁性金属であり、前記非磁性金属が、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、Ba および Sr

から選ばれる少なくとも1つの非磁性金属であることを特徴とするコアシェル型磁性材料の製造方法。

[請求項13] 前記磁性金属粒子を製造する工程において、原料として磁性金属と非磁性金属の固溶体粉末と非磁性金属粉末とを用いることを特徴とする請求項12記載のコアシェル型磁性材料の製造方法。

[請求項14] 前記被膜層を形成する工程は、減圧下で行うことを特徴とする請求項12記載のコアシェル型磁性材料の製造方法。

[請求項15] 磁性金属と非磁性金属からなる磁性金属粒子を製造する工程と、
前記磁性金属粒子を酸化、窒化または炭化しコアシェル型磁性粒子を形成する工程と、

分子鎖中に少なくともオキシエチレン単位とアルキルアミノ基を含む高分子化合物と、炭化水素鎖が主骨格となる高分子化合物が含まれる溶媒中に前記コアシェル型磁性粒子を混合し、前記溶媒中で前記コアシェル型磁性粒子を分散させた分散液を生成する工程と、

前記分散液を成型し膜化する工程とを備え、

前記磁性金属が、Fe, Co, Ni からなる群から選ばれる少なくとも1つの磁性金属であり、前記非磁性金属が、Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ti, Hf, Zn, Mn, 希土類元素、Ba および Sr から選ばれる少なくとも1つの非磁性金属であることを特徴とするコアシェル型磁性材料の製造方法。

[請求項16] 溶媒の20℃における蒸気圧が10mmHg以上であることを特徴とする請求項15記載のコアシェル型磁性材料の製造方法。

[請求項17] 請求項1記載のコアシェル型磁性材料を有することを特徴とするデバイス装置。

[請求項18] 請求項1記載のコアシェル型磁性材料を有することを特徴とするアンテナ装置。

[請求項19] 有限地板と、
前記有限地板上方に設けられ、一辺が前記有限地板に接続され、前

記一辺と略平行な屈曲部を備える矩形導体板と、

前記有限地板上方に前記有限地板と略平行に配置され、前記一辺に略垂直方向に延伸し、給電点が前記矩形導体板の前記一辺に対向する他辺の近傍に位置するアンテナと、

前記有限地板と前記アンテナとの間の少なくとも一部の空間に設けられる磁性体と、

を有し、

前記磁性体が請求項 1 記載のコアシェル型磁性材料であることを特徴とするアンテナ装置。

[請求項20] 前記コアシェル型磁性材料の周りに形成されるアンテナエレメントを備えることを特徴とする請求項 1 8 記載のアンテナ装置。

[請求項21] 前記磁性部材と前記アンテナエレメントの間に、所定の間隔を形成することを特徴とする請求項 2 0 記載のアンテナ装置。

[請求項22] 前記間隔は、0. 0 1 mm以上 1 mm以下であることを特徴とする請求項 2 1 記載のアンテナ装置。

[請求項23] 前記コアシェル型磁性材料と前記アンテナエレメントの間に、前記コアシェル型磁性材料より低誘電率の誘電体が挿入されることを特徴とする請求項 2 0 記載のアンテナ装置。

[請求項24] 複数の非コアシェル型磁性粒子が第 1 の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、

前記磁性部材表面を被覆し、前記第 1 の樹脂と異なる第 2 の樹脂からなる被膜層とを備え、

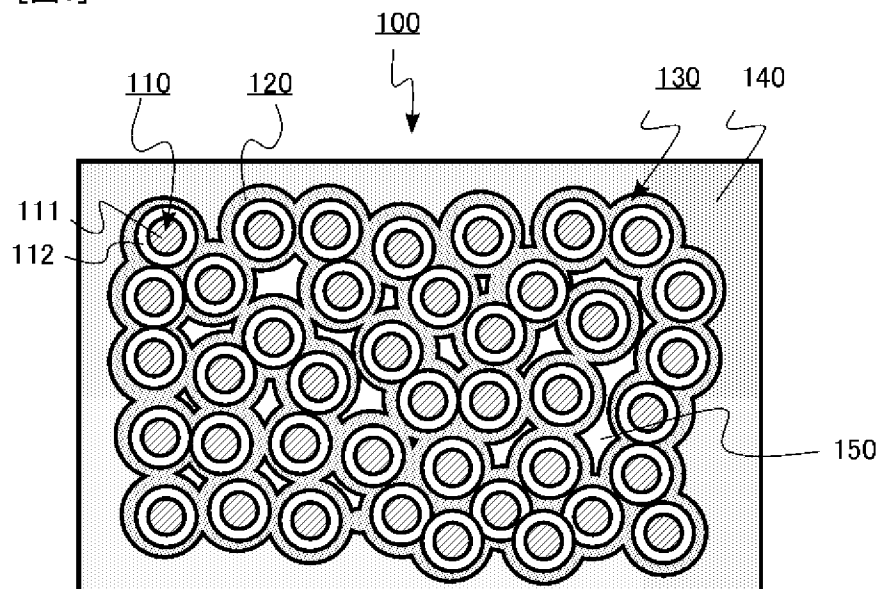
前記第 1 の樹脂は、炭化水素鎖が主骨格となるポリビニル系高分子化合物であり、前記第 2 の樹脂は、エポキシ樹脂であり、かつ前記磁性粒子が、Fe, Co, Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの磁性金属を含むことを特徴とする磁性材料。

[請求項25] 複数の非コアシェル型磁性粒子が第 1 の樹脂からなる結合材で結合された磁性部材と、

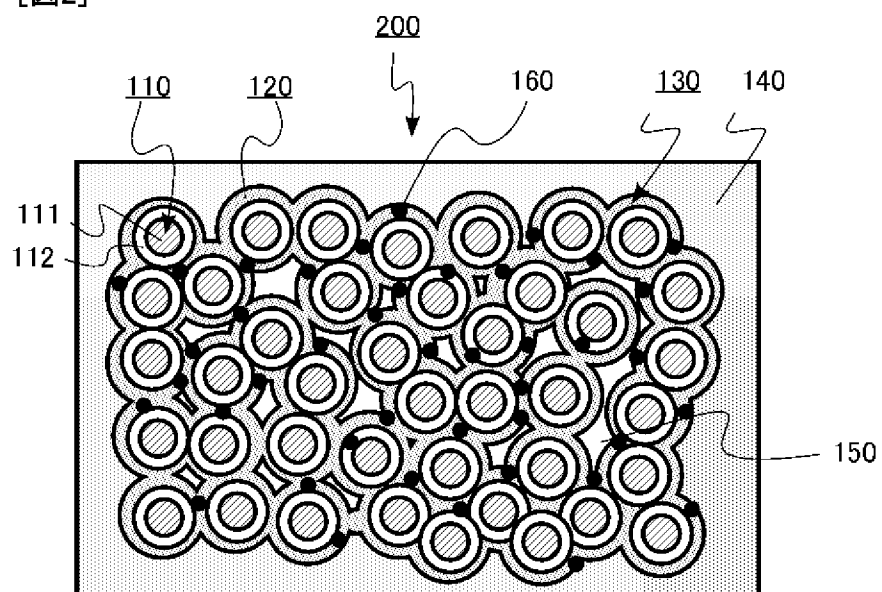
前記磁性部材表面を被覆し、前記第 1 の樹脂と異なる第 2 の樹脂からなる被膜層とを備え、

前記第 1 の樹脂は、ポリビニル骨格内に少なくともブチラールユニットを含んでなる高分子化合物であり、前記第 2 の樹脂は、酸無水物を硬化剤成分としたエポキシ樹脂であり、かつ前記磁性粒子が、Fe, Co, Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの磁性金属を含むことを特徴とする磁性材料。

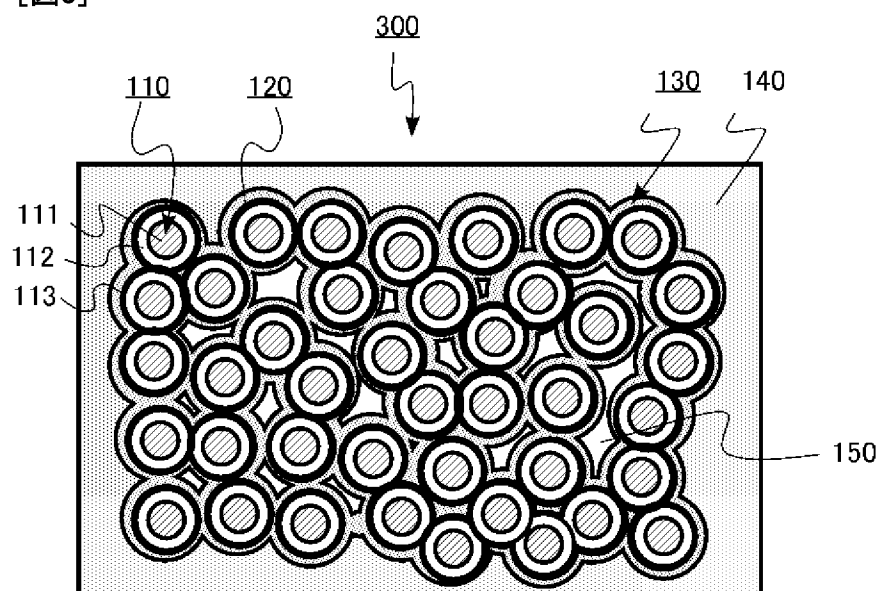
[図1]



[図2]

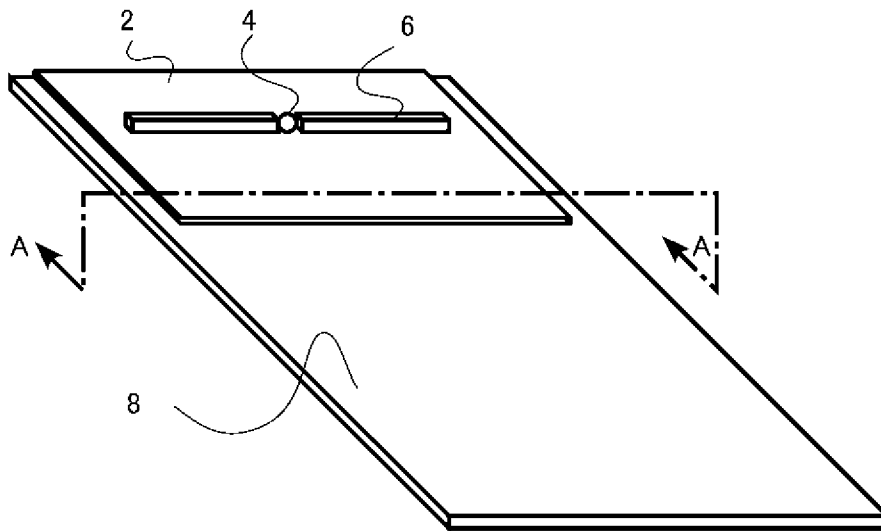


[図3]

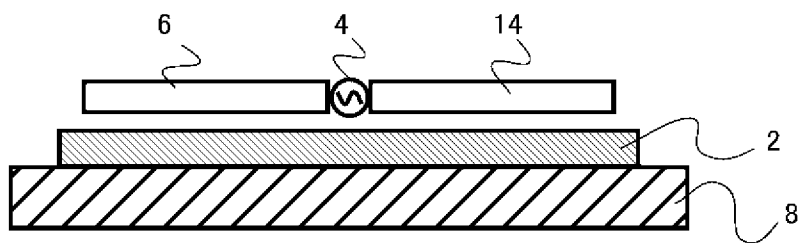


[図4]

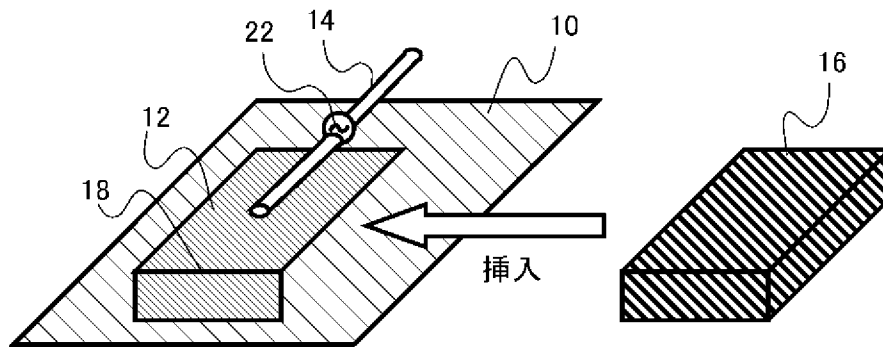
(a)



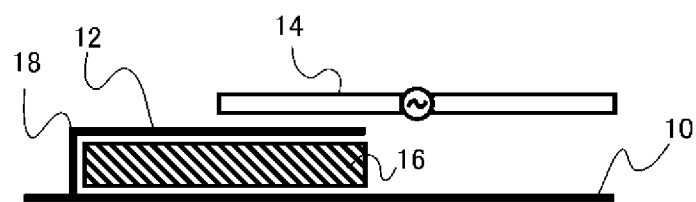
(b)



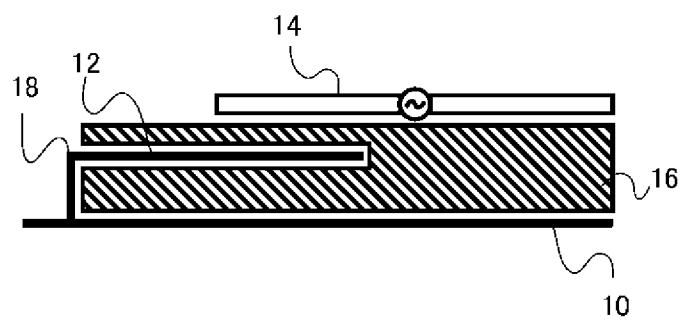
[図5]
(a)



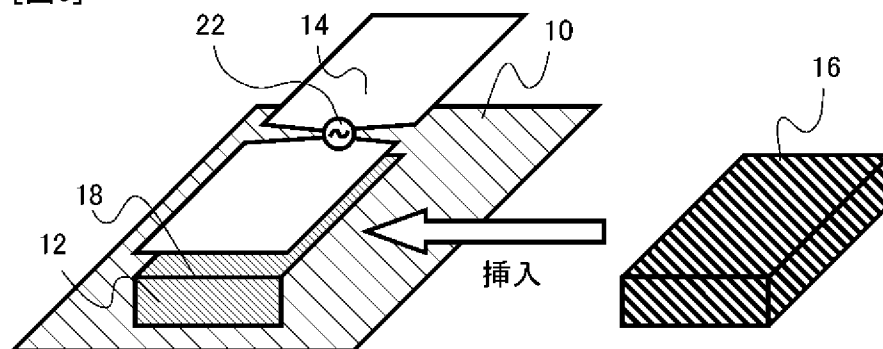
(b)



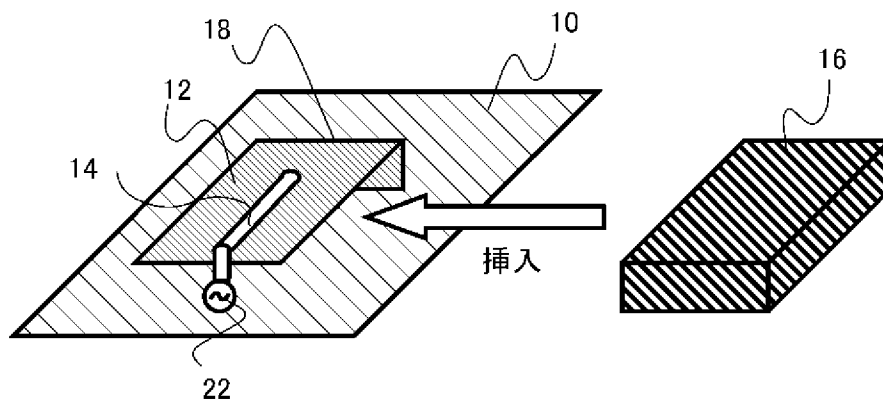
(c)



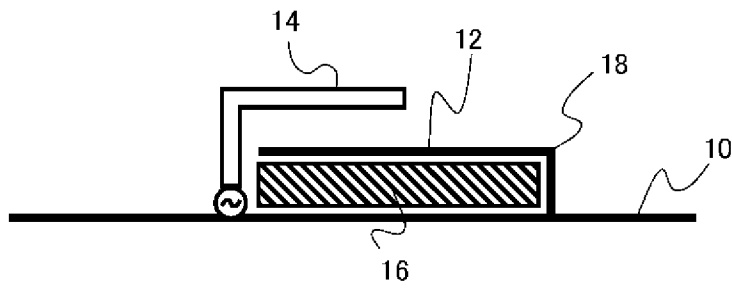
[図6]



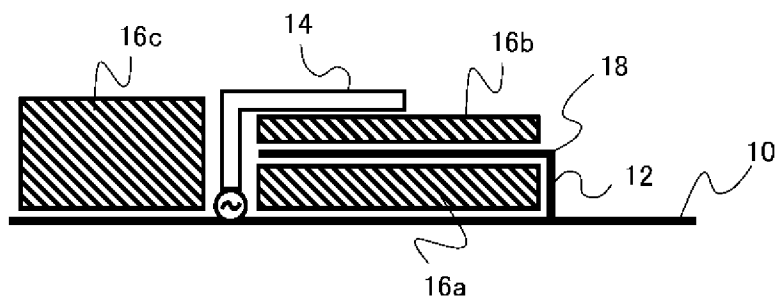
[図7]
(a)



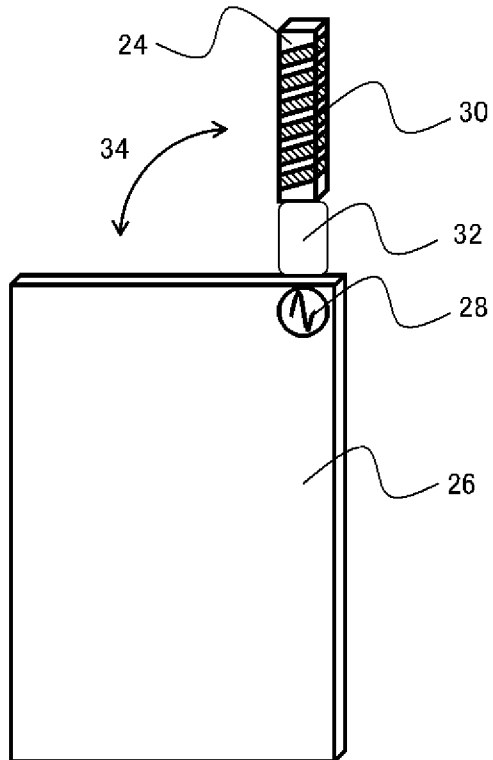
(b)



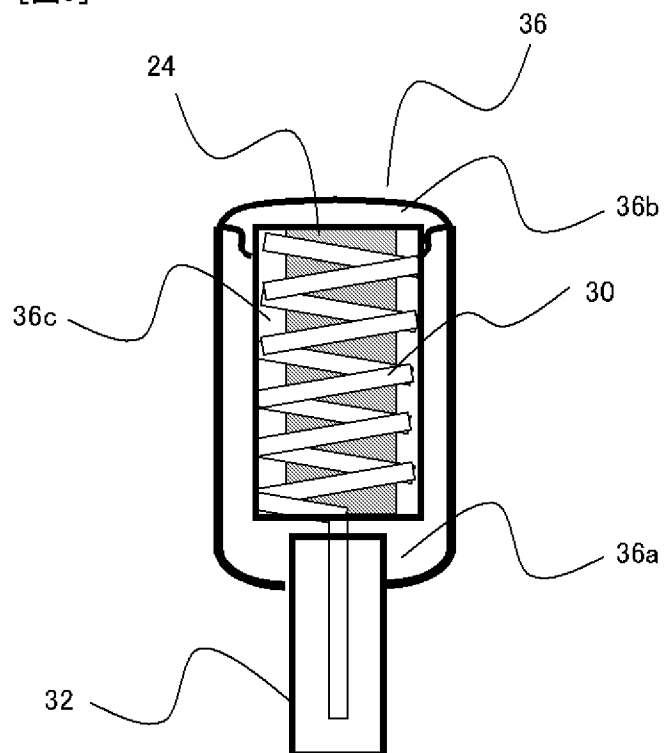
(c)



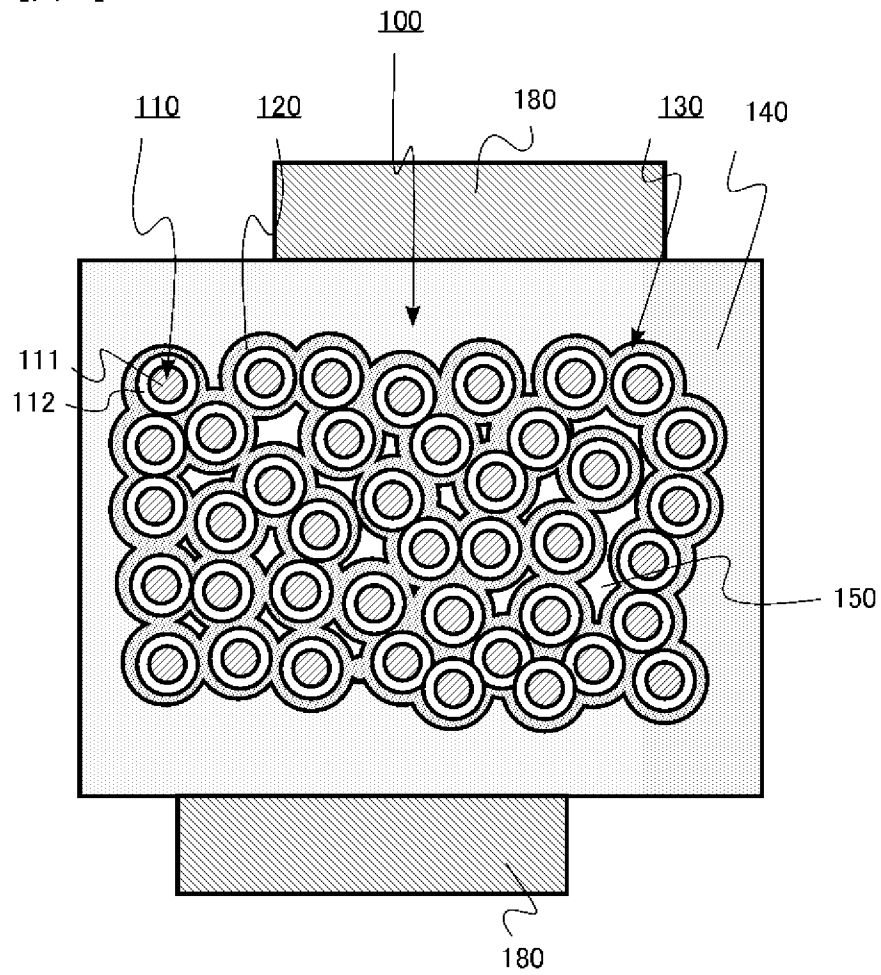
[図8]



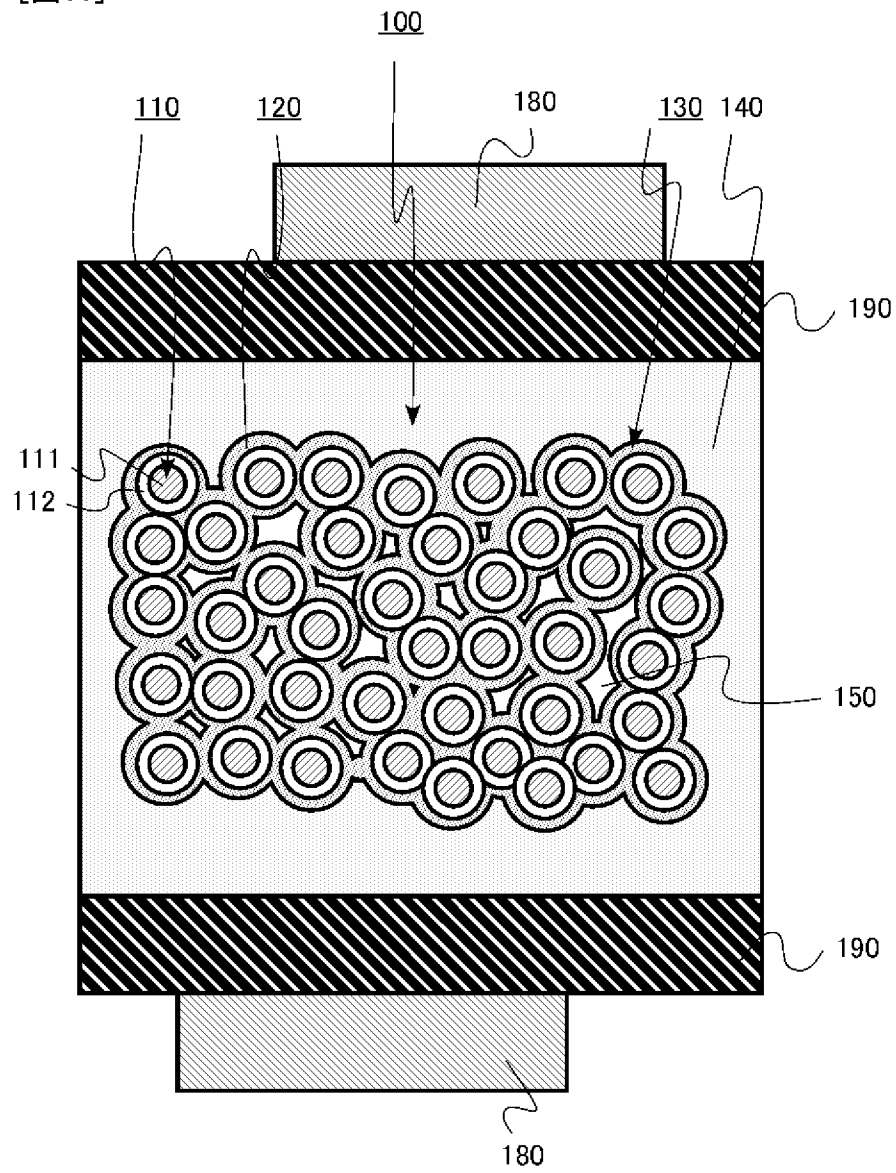
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F3/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/02(2006.01)i, B22F3/26(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/26(2006.01)i, H01F1/33(2006.01)i, H01Q1/52(2006.01)i, H01Q7/08(2006.01)i

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)

B22F3/00, B22F1/02, B22F3/02, B22F3/26, C22C38/00, H01F1/26, H01F1/33, H01Q1/52, H01Q7/08

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X Y A	JP 2007-107094 A (Hitachi Metals, Ltd.), 26 April 2007 (26.04.2007), claims; paragraphs [0001], [0020], [0028], [0029], [0034] & JP 2007-107095 A & JP 2007-107096 A & EP 1925686 A1 & WO 2007/032531 A1 & CN 101263240 A	1-18, 24, 25 20-23 19
Y	JP 2007-6465 A (Toshiba Corp.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims; paragraphs [0009] to [0020]; drawings & JP 2007-89232 A & US 2009/167623 A1	20-23

☒ 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
21 January, 2010 (21.01.10)

Date of mailing of the international search report
02 February, 2010 (02.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006447

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-22804 A (Seiko Epson Corp.), 25 January 1990 (25.01.1990), claims; page 3, lower left column, lines 14 to 20 (Family: none)	1-25
A	JP 8-306520 A (Kubota Corp.), 22 November 1996 (22.11.1996), claims; paragraph [0010] (Family: none)	1-25
A	JP 10-335128 A (TDK Corp.), 18 December 1998 (18.12.1998), claims & US 6102980 A & EP 869517 A1 & CN 1198579 A	1-25
E, A	JP 2009-290624 A (Toshiba Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; drawings (Family: none)	19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F3/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/02(2006.01)i, B22F3/26(2006.01)i,
C22C38/00(2006.01)i, H01F1/26(2006.01)i, H01F1/33(2006.01)i, H01Q1/52(2006.01)i, H01Q7/08(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. B22F3/00, B22F1/02, B22F3/02, B22F3/26, C22C38/00, H01F1/26, H01F1/33, H01Q1/52, H01Q7/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 請求項の番号
X Y A	JP 2007-107094 A（日立金属株式会社）2007.04.26, 特許請求の範囲, 段落 0 0 0 1, 0 0 2 0, 0 0 2 8, 0 0 2 9, 0 0 3 4 & JP 2007-107095 A & JP 2007-107096 A & EP 1925686 A1 & WO 2007/032531 A1 & CN 101263240 A	1-18, 24, 25 20-23 19
Y	JP 2007-6465 A（株式会社東芝）2007.01.11, 特許請求の範囲, 段落 0 0 0 9 - 0 0 2 0, 図面 & JP 2007-89232 A & US 2009/167623 A1	20-23

☒ 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

2 1 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

浅井 雅弘

4 K

3 9 5 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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 請求項の番号
A	JP 2-22804 A (セイコーエプソン株式会社) 1990. 01. 25, 特許請求の範囲, 3 頁左下欄 1 4 - 2 0 行 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 8-306520 A (株式会社クボタ) 1996. 11. 22, 特許請求の範囲, 段落 0 0 1 0 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 10-335128 A (ティーディーケイ株式会社) 1998. 12. 18, 特許請求の範囲 & US 6102980 A & EP 869517 A1 & CN 1198579 A	1-25
E, A	JP 2009-290624 A (株式会社東芝) 2009. 12. 10, 特許請求の範囲, 図面 (ファミリーなし)	19