



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I391962B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101111743

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 02 日

(51)Int. Cl. : H01F1/147 (2006.01)

H01F1/22 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/05 日本

2011-149579

2012/02/15 日本

2012-030995

(71)申請人：太陽誘電股份有限公司 (日本) TAIYO YUDEN CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：小川秀樹 OGAWA, HIDEKI (JP)；棚田淳 TANADA, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200522092A

審查人員：陳文傑

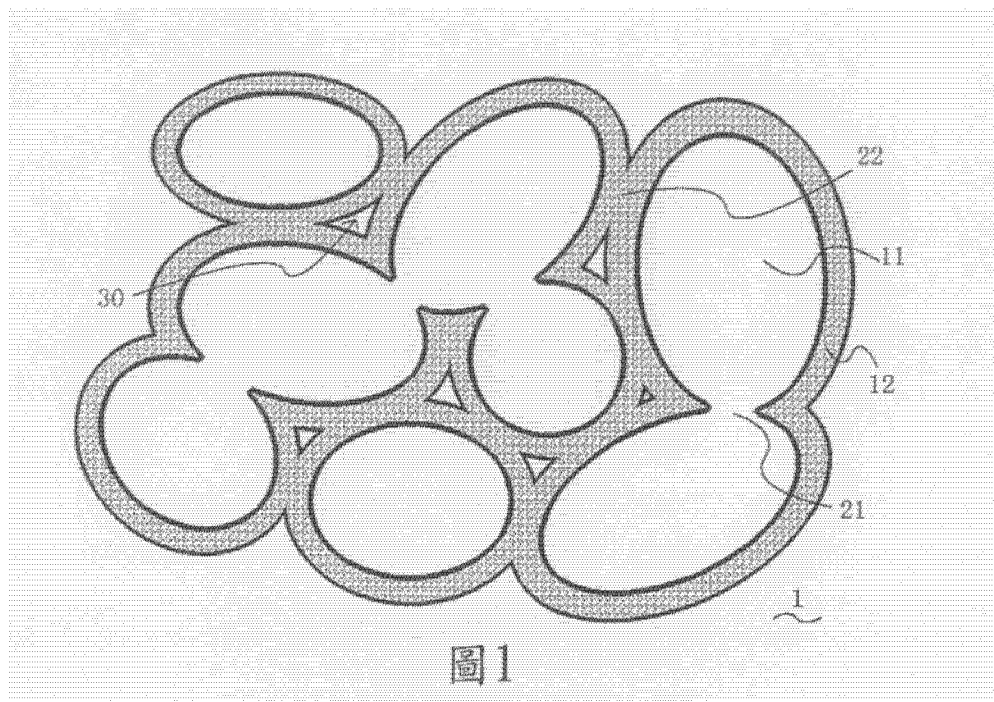
申請專利範圍項數：6 項 圖式數：6 共 29 頁

(54)名稱

磁性材料及使用其之線圈零件

(57)摘要

本發明提供一種謀求磁導率之進一步提高之新穎磁性材料，並且提供一種使用此種磁性材料之線圈零件。本發明之磁性材料包含使含有 Fe-Si-M 系軟磁性合金(其中，M 係較 Fe 更易氧化之金屬元素)之複數個金屬粒子 11 成形而成之粒子成形體 1，於各金屬粒子 11 周圍之至少一部分形成有使上述金屬粒子 11 氧化而成之氧化覆膜 12，粒子成形體 1 主要經由形成於鄰接之各金屬粒子 11 之周圍之氧化覆膜 12 彼此之結合而成形，粒子成形體 1 之視密度為 5.2 g/cm^3 以上，較佳為 $5.2\sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ 。



- 1 . . . 粒子成形體
- 11 . . . 金屬粒子
- 12 . . . 氧化覆膜
- 21 . . . 金屬彼此之結合
- 22 . . . 氧化覆膜彼此之結合
- 30 . . . 空隙

圖 1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可於線圈、電感器等中主要用作核心之磁性材料及使用其之線圈零件。

【先前技術】

電感器、扼流圈、變壓器等線圈零件(所謂之電感零件)具有磁性材料及形成於上述磁性材料之內部或表面之線圈。作為磁性材料之材質而通常使用Ni-Cu-Zn系鐵氧體等鐵氧體。

近年來，對此種線圈零件要求大電流化(意味著額定電流之高值化)，為滿足該要求，研究將磁性體之材質自先前之鐵氧體替換為Fe-Cr-Si合金(參照專利文獻1)。Fe-Cr-Si合金或Fe-Al-Si合金之材料本身之飽和磁通密度與鐵氧體相比較高。另一方面，材料本身之體積電阻率與先前之鐵氧體相比明顯較低。

於專利文獻1中，作為積層型之線圈零件中之磁性體部之製作方法，揭示有對藉由除包含Fe-Cr-Si合金粒子群之外還包含玻璃成分之磁性體漿料而形成之磁性體層及導體圖案進行積層，並於氮氣環境中(還原性環境中)煅燒之後，使熱硬化性樹脂含浸於該煅燒物中之方法。

於專利文獻2中，作為與扼流圈等中所使用之Fe-Al-Si系壓粉磁芯相關之複合磁性材料之製造方法，揭示有將包含以鐵、鋁、矽作為主成分之合金粉末及黏合劑之混合物壓縮成形之後，於氧化性環境中進行熱處理之製造方法。

於專利文獻3中，揭示有包含金屬磁性體粉末及熱硬化性樹脂，且金屬磁性體粉末係為特定填充率且電阻率為特定值以上之複合磁性體。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2007-027354號公報

[專利文獻2]日本專利特開2001-11563號公報

[專利文獻3]日本專利特開2002-305108號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，藉由專利文獻1~3之製造方法獲得之煅燒物之磁導率可說未必較高。又，作為利用有金屬磁性體之電感器，眾所周知的是與黏合劑混合成形之壓粉磁芯。可說通常之壓粉磁芯之絕緣電阻並不高。

考慮該等情況，本發明之課題在於提供一種磁導率更高，較佳為可兼具高磁導率與高絕緣電阻之新型磁性材料，並且提供一種使用此種磁性材料之線圈零件。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人經過銳意研究之結果完成如下之本發明。

本發明之磁性材料包含使含有Fe-Si-M系軟磁性合金(其中，M係較Fe更易氧化之金屬元素)之複數個金屬粒子成形而成之粒子成形體，此處，於各金屬粒子周圍之至少一部分形成有使上述金屬粒子氧化而成之氧化覆膜，粒子成形體主要經由形成於鄰接之各金屬粒子之周圍之氧化覆膜彼

此之結合而成形。粒子成形體之視密度為 5.2 g/cm^3 以上，較佳為 $5.2\sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ 。再者，視密度之定義及測定法會於下文敘述。

較佳為，軟磁性合金係Fe-Cr-Si系合金，於莫耳換算中，於氧化覆膜中與鐵元素相比包含更多之鉻元素。

較佳為，粒子成形體於內部具有空隙且於上述空隙之至少一部分含浸有高分子樹脂。

根據本發明，另外亦提供一種包含上述磁性材料及形成於上述磁性材料之內部或表面之線圈的線圈零件。

[發明之效果]

根據本發明，提供一種具有高磁導率、高機械強度之磁性材料。於本發明之較佳態樣下，提供一種兼具高磁導率、高機械強度及高絕緣電阻之磁性材料。於本發明之又一較佳態樣中兼具高磁導率、高機械強度、耐濕性，於更佳之態樣中一舉達成高磁導率、高機械強度、高絕緣電阻及耐濕性。此處，耐濕性係指即便於高濕下絕緣電阻之降低亦較少。

【實施方式】

一面適當參照圖式一面對本發明進行詳細敘述。但是，本發明並不限定於所圖示之態樣，又，於圖式中有時強調表現發明之特徵性部分，因此於圖式各部分中不必確保縮尺之準確性。

根據本發明，磁性材料包含特定粒子之集合體呈現例如長方體等固定形狀之粒子成形體。

於本發明中，磁性材料係擔負線圈、電感器等磁性零件中之磁路之作用之物品，典型的是採取線圈中之核心等形態。

圖1係模式性地表示本發明之磁性材料之微細結構之剖面圖。於本發明中，粒子成形體1微觀而言可視作原本獨立之多個金屬粒子11彼此結合而成之集合體，各金屬粒子11於其周圍之至少一部分，較佳為遍佈大致全體而形成有氧化覆膜12，藉由該氧化覆膜12而確保粒子成形體1之絕緣性。鄰接之金屬粒子11彼此主要藉由位於各金屬粒子11周圍之氧化覆膜12彼此結合而構成具有固定形狀之粒子成形體1。亦可部分性地存在鄰接之金屬粒子11之金屬部分彼此之結合21。於先前之磁性材料中，使用有於硬化之有機樹脂之基質中分散有單獨之磁性粒子或數個程度之磁性粒子之結合體者，或於硬化之玻璃成分之基質中分散有單獨之磁性粒子或數個程度之磁性粒子之結合體者。本發明中較佳為實質上不存在包含有機樹脂之基質及包含玻璃成分之基質。

各金屬粒子11主要包含特定之軟磁性合金。本發明中，金屬粒子11包含Fe-Si-M系軟磁性合金。此處，M係較Fe更易氧化之金屬元素，典型而言，可列舉：Cr(鉻)、Al(鋁)、Ti(鈦)等，較佳為Cr或Al。

於軟磁性合金為Fe-Cr-Si系合金之情形時之Si之含有率較佳為0.5~7.0 wt%，更佳為2.0~5.0 wt%。若Si之含量較多則為高電阻/高磁導率，就此方面而言較佳，若Si之含量

較少則成形性良好，考慮該等情況而提出上述之較佳範圍。

於軟磁性合金為Fe-Cr-Si系合金之情形時之鉻之含有率較佳為2.0~15 wt%，更佳為3.0~6.0 wt%。鉻之存在係於熱處理時形成鈍態而抑制過剩之氧化並且表現出強度及絕緣電阻，就此方面而言較佳，另一方面，就磁氣特性之提高之觀點而言，較佳為鉻較少，考慮該等情況而提出上述之較佳範圍。

於軟磁性合金為Fe-Si-Al系合金之情形時之Si之含有率較佳為1.5~12 wt%。若Si之含量較多則為高電阻、高磁導率，就此方面而言較佳，若Si之含量較少則成形性良好，考慮該等情況而提出上述之較佳範圍。

於軟磁性合金為Fe-Si-Al系合金之情形時之鋁之含有率較佳為2.0~8 wt%。Cr與Al之差異如下所述。Fe-Si-Al可獲得較相同之視密度之Fe-Cr-Si高之磁導率及體積電阻率，但強度較差。

再者，將合金成分之總量設為100 wt%而對軟磁性合金中之各金屬成分之上述較佳之含有率進行描述。換言之，於上述較佳之含量之計算中氧化覆膜之組成排除在外。

於軟磁性合金為Fe-Cr-M系合金之情形時，Si及M以外之剩餘部分除不可避免之雜質之外較佳為鐵。作為除Fe、Si及M以外亦可含有之金屬可列舉鎂、鈣、鈦、錳、鈷、鎳、銅等，作為非金屬可列舉磷、硫磺、碳等。

針對構成粒子成形體1中之各金屬粒子11之合金，例如

可利用掃描式電子顯微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope)拍攝粒子成形體1之剖面, 並以能量分散型X射線分析(EDS, Energy Dispersive Spectrometer)中之ZAF (atomic number, absorption and fluorescence, 原子序數、吸收及螢光效應)法算出其化學組成。

本發明之磁性材料可藉由使包含上述特定軟磁性合金之金屬粒子成形並實施熱處理而製造。此時, 較佳為以如下方式實施熱處理: 不僅形成成為原料之金屬粒子(以下亦記為「原料粒子」)本身所具有之氧化覆膜, 亦於原料之金屬粒子中使為金屬形態之部分之一部分氧化而形成氧化覆膜12。以此方式, 於本發明中, 氧化覆膜12係主要使金屬粒子11之表面部分氧化而成者。較佳之態樣中, 使金屬粒子11氧化而成之氧化物以外之氧化物, 例如矽石或磷氧化物等不包含於本發明之磁性材料中。

於構成粒子成形體1之各金屬粒子11之周圍形成有氧化覆膜12。氧化覆膜12可於形成粒子成形體1之前之原料粒子之階段中形成, 於原料粒子之階段氧化覆膜不存在或極少, 亦可於成形過程中生成氧化覆膜。氧化覆膜12之存在可於利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之3000倍左右之拍攝圖像中作為對比度(亮度)之差異而識別。藉由氧化覆膜12之存在而可確保作為磁性材料整體之絕緣性。

較佳為, 於莫耳換算中, 於氧化覆膜12中與鐵元素相比包含更多之金屬M元素。為獲得此種構成之氧化覆膜12, 可列舉: 使於用以獲得磁性材料之原料粒子中包含儘量少

之鐵之氧化物或儘量不包含鐵之氧化物，且於獲得粒子成形體1之過程中藉由加熱處理等使合金之表面部分氧化等。藉由此種處理，使與鐵相比更易氧化之金屬M選擇性地氧化，其結果，氧化覆膜12中所含之金屬M之莫耳比率與鐵相比相對性地變大。於氧化覆膜12中與鐵元素相比包含較多之金屬M元素，藉此具有抑制合金粒子之過剩氧化之優點。

測定粒子成形體1中之氧化覆膜12之化學組成之方法如下所述。首先，使粒子成形體1斷裂等而使其剖面露出。其次，藉由離子研磨等而呈現出平滑面並以掃描式電子顯微鏡(SEM)拍攝，以能量分散型X射線分析(EDS)中之ZAF法算出氧化覆膜12之化學組成。

相對於鐵1莫耳，氧化覆膜12中之金屬M之含量較佳為1.0~5.0莫耳，更佳為1.0~2.5莫耳，進而佳為1.0~1.7莫耳。若上述含量較多則就抑制過剩氧化之方面而言較佳，另一方面，若上述含量較少則就金屬粒子間之燒結之方面而言較佳。為使上述含量較少，可列舉例如於弱氧化環境中進行熱處理等之方法，反之，為使上述含量較多，可列舉例如於強氧化環境中進行熱處理等之方法。

於粒子成形體1中粒子彼此之結合主要係氧化覆膜12彼此之結合22。氧化覆膜12彼此之結合22之存在例如可藉由於放大至約3000倍之SEM觀察像等中目視確認鄰接之金屬粒子11所具有之氧化覆膜12為同一相等而明確地進行判斷。藉由氧化覆膜12彼此之結合22之存在，可實現機械強

度及絕緣性之提高。較佳為遍佈粒子成形體1整體而使鄰接之金屬粒子11所具有之氧化覆膜12彼此結合，但即便一部分結合，亦可實現相應之機械強度及絕緣性之提高，可說此種形態亦為本發明之一態樣。較佳為存在與粒子成形體1中所含之金屬粒子11之數量相同或其以上之氧化覆膜12彼此之結合22。又，如下所述，亦可部分性地不經由氧化覆膜12彼此之結合而存在金屬粒子11彼此之結合21。進而，亦可部分性地存在鄰接之金屬粒子11僅只不過物理接觸或接近而均不存在氧化覆膜12彼此之結合或金屬粒子11彼此之結合之形態(未圖示)。

為生成氧化覆膜12彼此之結合22，可列舉例如於粒子成形體1之製造時於存在氧氣之環境下(例如空氣中)以下述特定之溫度實施熱處理等。

根據本發明，於粒子成形體1中，不僅存在氧化覆膜12彼此之結合22，亦可存在金屬粒子11彼此之結合21。與上述氧化覆膜12彼此之結合22之情形相同，例如於放大至約3000倍之SEM觀察像等中目視確認鄰接之金屬粒子11彼此保持同一相並且具有結合點等，藉此可明確地判斷金屬粒子11彼此之結合21之存在。藉由金屬粒子11彼此之結合21之存在而實現磁導率之進一步之提高。

為生成金屬粒子11彼此之結合21，可列舉例如使用氧化覆膜較少之粒子作為原料粒子，或於用以製造粒子成形體1之熱處理中如下所述般調節溫度或氧分壓，或調節由原料粒子獲得粒子成形體1時之成形密度等。關於熱處理中

之溫度，可提出使金屬粒子11彼此結合且不易生成氧化物之程度之溫度。至於具體之較佳溫度範圍如下所述。關於氧分壓，例如亦可為空氣中之氧分壓，氧分壓越低越不易生成氧化物，其結果易生成金屬粒子11彼此之結合。

根據本發明，粒子成形體1具有特定之視密度。視密度係作為粒子成形體1之每單位體積之重量。視密度與構成粒子成形體1之物質固有之密度不同，例如，若於粒子成形體1之內部存在空隙30則視密度變小。視密度依存於構成粒子成形體1之物質其本身固有之密度、及粒子成形體1之成形中之金屬粒子11之排列之緻密度。

粒子成形體1之視密度為 5.2 g/cm^3 以上，較佳為 $5.2\sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ ，更佳為 $5.6\sim 6.9 \text{ g/cm}^3$ ，進而佳為 $6.0\sim 6.7 \text{ g/cm}^3$ 。若視密度為 5.2 g/cm^3 以上則磁導率提高，若視密度為 7.0 g/cm^3 以下則兼具高磁導率及高絕緣電阻。

視密度之測定方法如下所述。

首先，以依據JIS(Japanese Industrial Standard，日本工業標準) R1620-1995之『氣體置換法』測定成形體體積 V_p 。作為測定裝置之一例，可列舉QURNTACHROME INSTRUMENTS公司製造之Ultrapycnometer 1000型。圖2係粒子成形體之體積之測定裝置之模式圖。該測定裝置40中，如箭頭41般導入氣體(典型的是氦氣)，經過閥門42、安全閥43、流量控制閥門44後該氣體通過試樣室45，進而經過過濾器47、電磁閥49並到達比較室50。其後，經過電磁閥51後如箭頭52般向測定系統外釋放。該裝置40包含壓

力計 48，藉由 CPU(Central Processing Unit，中央處理單元)46 進行控制。

此時，作為測定對象物之成形體之體積 V_p 係以如下方式算出：

$$V_p = V_c - V_A / \{ (p_1/p_2) - 1 \}$$

其中， V_c 為試樣室 45 之容積， V_A 為比較室 50 之容積， p_1 係於試樣室 45 中放入試樣並加壓至大氣壓以上時之系統內之壓力， p_2 係自系統內壓力為 p_1 之狀態打開電磁閥 49 時之系統內之壓力。

以此方式測定成形體之體積 V_p ，繼而，以電子天平測定該成形體之質量 M 。視密度係作為 M/V_p 而算出。

本發明中，構成粒子成形體 1 之材料系已大致確定，因此視密度主要藉由金屬粒子 11 之排列之緻密度而進行控制。為提高視密度，主要可列舉使金屬粒子 11 之排列更為緻密，為降低視密度，主要可列舉使金屬粒子 11 之排列更為疏散。於本發明之材料系中，若假設各金屬粒子 11 為球形，則於填充得最密之情形時預計視密度約為 5.6 g/cm^3 左右。為進一步提高視密度，可列舉例如作為金屬粒子 11 使較大之粒子與較小之粒子混於一起，使較小之粒子進入由較大之粒子所形成之充填結構之空隙 30 中等。對視密度之具體控制方法可進行適當調節，例如參考下述實施例之結果。

根據較佳之一態樣，作為下述之原料粒子，可列舉將 d_{50} 為 $10 \sim 30 \text{ } \mu\text{m}$ 且 Si 之含有率為 $2 \sim 4 \text{ wt}\%$ 之原料粒子、與

d50為3~8 μm 且Si之含有率為5~7 wt%之原料粒子混合之形態。藉此，於加壓後相對較大且Si之含有率相對較低之原料粒子塑性變形，使相對較小且Si之含有率相對較高之粒子進入該等相對較大之粒子彼此之空隙中，其結果可提高視密度。

根據另一較佳之態樣，作為原料粒子之組合，可列舉使用d50為10~30 μm 且Si之含有率為5~7 wt%之原料粒子、及d50為3~8 μm 且Si之含有率為2~4 wt%之原料粒子之形態。

根據另一較佳之態樣，可藉由提高於對下述之原料粒子進行熱處理之前使之成形時所施加之壓力而提高視密度，此種壓力具體而言，可例示1~20 ton/cm^2 ，較佳為3~13 ton/cm^2 。

根據又一較佳之態樣，可藉由使對下述之原料粒子進行熱處理之前使之成形時之溫度為特定範圍而控制視密度。具體而言，存在溫度越高視密度越高之傾向。作為具體之溫度，可列舉例如20~120 $^{\circ}\text{C}$ ，較佳為25~80 $^{\circ}\text{C}$ 等，更佳為於此種溫度範圍下施加上述之壓力而成形。

根據又一較佳之態樣，可藉由調整亦可於下述之成形時(熱處理前)添加之潤滑劑之量而控制視密度。藉由適量調整潤滑劑，粒子成形體1之視密度變大。具體之潤滑劑之量如下所述。

於本發明之磁性材料之製造中，用作原料之金屬粒子(原料粒子)較佳為Fe-M-Si系合金，更佳為使用包含Fe-Cr-Si系合金之粒子。原料粒子之合金組成反映為最終所獲得

之磁性材料中之合金組成。因此，可根據最終所欲獲得之磁性材料之合金組成而適當選擇原料粒子之合金組成，其較佳之組成範圍與上述之磁性材料之較佳之組成範圍相同。各原料粒子亦可由氧化覆膜覆蓋。換言之，各原料粒子亦可包含位於中心部分之特定之軟磁性合金，及使位於其周圍之至少一部分之該軟磁性合金氧化而成之氧化覆膜。

各原料粒子之尺寸係與構成最終所獲得之磁性材料中之粒子成形體1之粒子之尺寸實質上相同。作為原料粒子之尺寸，若考慮磁導率及粒內渦流損失，則d50較佳為2~30 μm ，更佳為2~20 μm ，進而佳為3~13 μm 。原料粒子之d50可藉由利用雷射繞射、散射之測定裝置進行測定。又，d10較佳為1~5 μm ，更佳為2~5 μm 。又，d90較佳為4~30 μm ，更佳為4~27 μm 。為了控制粒子成形體1之視密度，使用尺寸不同者作為原料粒子之情形時之較佳態樣如下所述。

作為第1較佳例，可列舉d50為5~8 μm 之原料粒子10~30 wt%與d50為9~15 μm 之原料粒子70~90 wt%之混合。

關於藉由混合粒子尺寸不同之原料粒子而控制粒子成形體1之視密度，可參照例如下述之實施例3及實施例9。

作為第2較佳例，可列舉d50為6~10 μm 之原料粒子8~25 wt%與d50為12~25 μm 之原料粒子75~92 wt%之混合。

原料粒子可列舉例如以原子化法製造之粒子。如上所述，粒子成形體1中存在經由氧化覆膜12之結合22，因此

原料粒子中較佳為存在氧化覆膜。

原料粒子中之金屬與氧化物被膜之比率可如下所述進行量化。以XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X射線光電子能譜)分析原料粒子, 著眼於Fe之峰值強度, 求出Fe作為金屬狀態存在之峰值(706.9 eV)之積分值 Fe_{Metal} 、及Fe作為氧化物之狀態存在之峰值之積分值 Fe_{Oxide} , 藉由算出 $Fe_{Metal}/(Fe_{Metal}+Fe_{Oxide})$ 進行量化。此處, 於 Fe_{Oxide} 之算出中, 作為以 Fe_2O_3 (710.9 eV)、 FeO (709.6 eV)及 Fe_3O_4 (710.7 eV)之三種氧化物之結合能為中心之常態分佈之重合, 以與實測資料一致之方式進行擬合。其結果, 算出 Fe_{Oxide} 作為經峰值分離之積分面積之和。就藉由使於熱處理時易生成金屬彼此之結合而結果提高透磁率之觀點而言, 上述值較佳為0.2以上。上述值之上限值並無特別限定, 就易製造等觀點而言, 例如可列舉0.6等, 上限值較佳為0.3。作為提高上述值之方法, 可列舉將成形前之原料粒子供給至於還原環境中之熱處理, 或供給至利用酸除去表面氧化層等之化學處理等。

如上所述之原料粒子亦可採用製造合金粒子之周知方法, 亦可使用例如作為EPSON ATMIX(股)公司製造PF-20F、NIPPON ATOMIZED METAL POWDERS(股)公司製造SFR-FeSiAl等而市售者。關於市售品, 極可能不考慮上述 $Fe_{Metal}/(Fe_{Metal}+Fe_{Oxide})$ 之值, 因此亦較佳為挑選原料粒子, 或實施上述之熱處理或化學處理等前處理。

關於由原料粒子獲得成形體之方法並無特別限定, 可適

當採取製造粒子成形體之周知方法。以下，對作為典型的製造方法之使原料粒子於非加熱條件下成形之後供給至加熱處理之方法進行說明。本發明並不限定於該製造方法。

使原料粒子於非加熱條件下成形時，較佳為添加有機樹脂作為黏合劑。作為有機樹脂使用包含熱分解溫度為 500°C 以下之PVA(Polyvinyl Alcoho, 聚乙烯醇)樹脂、丁醛樹脂、乙烯基樹脂等，就熱處理後黏合劑不易殘留之方面而言係較佳。成形時，亦可添加周知之潤滑劑。作為潤滑劑，可列舉有機酸鹽等，具體而言可列舉硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等。相對於原料粒子100重量份，潤滑劑之量較佳為0~1.5重量份，更佳為0.1~1.0重量份，進而佳為0.15~0.45重量份，尤佳為0.15~0.25重量份。所謂潤滑劑之量為零係表示不使用潤滑劑。對原料粒子任意添加黏合劑及/或潤滑劑並攪拌之後成形為所需之形狀。成形時可列舉施加例如 $2\sim 20\text{ ton/cm}^2$ 之壓力等，或將成形溫度設為例如 $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ 等。

對熱處理之較佳態樣進行說明。

熱處理較佳為於氧化環境下進行。更具體而言，加熱中之氧濃度較佳為1%以上，藉此，氧化覆膜彼此之結合22及金屬彼此之結合21之兩者均易生成。氧濃度之上限並無特別限定，但考慮製造成本等可列舉空氣中之氧濃度(約21%)。關於加熱溫度，就易生成氧化覆膜12並易生成氧化覆膜12彼此之結合之觀點而言，較佳為 600°C 以上，就適度抑制氧化而維持金屬彼此之結合21之存在從而提高磁導

率之觀點而言，較佳為 900°C 以下。加熱溫度更佳為 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。就氧化覆膜12彼此之結合22及金屬彼此之結合21之兩者均易生成之觀點而言，加熱時間較佳為 $0.5\sim 3$ 小時。就生成經由氧化覆膜12之結合及金屬粒子彼此之結合21之機制而言，考察例如於較 600°C 程度高之溫度區域之與所謂之陶瓷燒結相似之機制。即，根據本發明者等人之新的知識見解，於該熱處理中重要的是：(A)使氧化覆膜充分地接觸氧化環境並且隨時由金屬粒子供給金屬元素，藉此使氧化覆膜本身成長，及(B)鄰接之氧化覆膜彼此直接接觸而使構成氧化覆膜之物質相互擴散。因此，較佳為會於 600°C 以上之高溫區域內殘存之熱硬化性樹脂或矽酮等於熱處理時實質上不存在。

於所獲得之粒子成形體1中，亦可於其內部存在空隙30。於存在於粒子成形體1內部之空隙30之至少一部分亦可含浸有高分子樹脂(未圖示)。於含浸高分子樹脂時，可列舉例如將粒子成形體1浸漬於液體狀態之高分子樹脂或高分子樹脂之溶液等高分子樹脂之液狀物中而使製造系統之壓力降低，或將上述高分子樹脂之液狀物塗佈於粒子成形體1上而滲入表面附近之空隙30中等方法。藉由使高分子樹脂含浸於粒子成形體1之空隙30中而具有增加強度或抑制吸濕性之優點，具體而言，於高濕下水分變得不易進入粒子成形體1內，因此絕緣電阻不易降低。作為高分子樹脂，可無特別限定地列舉環氧樹脂、氟碳樹脂等有機樹脂、或矽酮樹脂等。

關於以此方式所獲得之粒子成形體 1，呈現例如 20 以上、較佳為 30 以上、更佳為 35 以上之高磁導率，呈現例如 4.5 kgf/mm^2 以上、較佳為 6 kgf/mm^2 以上、更佳為 8.5 kgf/mm^2 以上之彎曲斷裂強度(機械強度)，於較佳之形態中呈現例如 $500 \text{ } \Omega/\text{cm}$ 以上、較佳為 $10^3 \text{ } \Omega/\text{cm}$ 以上之高比電阻率。

根據本發明，可使用包含此種粒子成形體 1 之磁性材料作為各種電子零件之構成要素。例如，亦可藉由使用本發明之磁性材料作為核心並於其周圍纏繞絕緣被覆導線而形成線圈。或者，藉由以周知方法形成包含上述原料粒子之生胚片材，於其上藉由印刷等形成特定圖案之導電膏之後，對完成印刷之生胚片材進行積層加壓而使之成形，繼而，可藉由以上述條件實施熱處理而獲得於包含粒子成形體之本發明之磁性材料內部形成線圈而成之電感器(線圈零件)。此外，使用本發明之磁性材料，可藉由於其內部或表面形成線圈而獲得各種線圈零件。線圈零件可為表面黏著型或通孔黏著型等各種黏著形態，包含構成該等黏著形態之線圈零件之方法，關於由磁性材料獲得線圈零件之方法，可適當採取電子零件之領域中所周知之製造方法。

[實施例]

以下，藉由實施例對本發明進行更具體之說明。但本發明並不限定於該等實施例中所揭示之態樣。

[實施例 1~7]

(原料粒子)

使用以原子化法製造之具有Cr 4.5 wt%、Si 3.5 wt%、剩餘部分Fe之組成，粒子尺寸之分佈中d50為10 μm、d10為4 μm、d90為24 μm之市售之合金粉末作為原料粒子。以XPS分析該合金粉末之集合體表面，算出上述 $\text{Fe}_{\text{Metal}}/(\text{Fe}_{\text{Metal}} + \text{Fe}_{\text{Oxide}})$ ，結果為0.5。

(粒子成形體之製造)

將該原料粒子100重量份與熱分解溫度為300°C之PVA黏合劑1.5重量份一併攪拌混合，添加0.2重量份之硬脂酸Zn作為潤滑劑。其後，以表1中揭示之溫度且以表1中揭示之壓力成形，於21%之氧濃度即氧化環境中以750°C進行1小時熱處理，從而獲得粒子成形體。

[實施例8]

使用以原子化法製造之具有Al 5.5 wt%、Si 9.7 wt%、剩餘部分Fe之組成、粒子尺寸之分佈中d50為10 μm、d10為3 μm、d90為27 μm之市售之合金粉末作為原料粒子，藉由與實施例1相同之處理而獲得粒子成形體。但如表1般改變熱處理前之成形中之溫度及成形時之壓力。

(評價)

分別測定所獲得之粒子成形體之視密度、磁導率、比電阻、3點彎曲斷裂強度。圖3係3點彎曲斷裂應力之測定之模式說明圖。對測定對象物(長度50 mm、寬度10 mm、厚度4 mm之板狀之粒子成形體)如圖示般施加負重並對測定對象物斷裂時之負重W進行測定。考慮彎曲力矩M及剖面二次矩I，自以下式算出3點彎曲斷裂應力 σ ：

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

磁導率之測定如下所述。於所獲得之粒子成形體(外徑14 mm、內徑8 mm、厚度3 mm之環狀)上將包含直徑0.3 mm之胺基甲酸酯被覆銅線之線圈捲繞20圈作為試驗試樣。飽和磁通密度Bs之測定係使用振動試樣型磁力計(東英工業公司製造之VSM)進行測定，磁導率 μ 之測定係使用電感電容電阻測定計(LCR Meter, Inductance Capacitance and Resistance Meter)(Agilent Technologies公司製造之4285A)以測定頻率100 kHz進行測定。

比電阻之測定依據JIS-K6911而設為如下所述。圖4係比電阻之測定之模式性的說明圖。於表面電極61之內圓之外徑d、直徑100 mm、厚度t(=0.2 cm)之圓板狀之試驗片60中，測定體積電阻值 R_v (Ω)，自以下式算出比電阻(體積低效率) ρ_v (Ωcm)：

$$\rho_v = \pi d^2 R_v / (4t)$$

對實施例1~8中之粒子成形體進行SEM觀察(3000倍)後確認出具有如下結構，即於各金屬粒子11之周圍形成有氧化覆膜12，於大部分之金屬粒子11中在與鄰接之金屬粒子11之間生成有氧化覆膜12彼此之結合，粒子成形體1之整體實質上連續。

將實施例1~8中之製造條件及測定結果匯總於表1。

[表 1]

	成形溫度 ℃	成形壓力 ton/cm ²	視密度 g/cm ³	磁導率	比電阻 ×10 ⁵ Ω·cm	彎曲斷裂強度 kgf/mm ²
實施例1	25	2	5.25	23.5	120	5.1
實施例2	25	4	5.72	30.3	8.3	6.4
實施例3	25	6	6.00	36.8	4.2	9.0
實施例4	25	9	6.13	41.8	2.5	10.7
實施例5	25	12	6.37	47.5	1.3	13.6
實施例6	80	12	6.64	56.3	0.12	16.3
實施例7	80	20	6.90	71.2	0.03	18.7
實施例8	80	12	5.28	44.3	58	4.8

[比較例 1~6]

將與實施例1相同種類之原料粒子100重量份與環氧樹脂混合液2.4重量份一併攪拌混合，添加0.2重量份之硬脂酸Zn作為潤滑劑。該環氧樹脂混合液包含環氧樹脂100重量份、硬化劑5重量份、咪唑系觸媒0.2重量份及溶劑120重量份。其後，於25℃以表2揭示之壓力成形為特定形狀，繼而，藉由供給至於150℃進行約為1小時之熱處理而使環氧樹脂硬化，獲得比較例1~5之粒子成形體。與該等不同，另外將與實施例8相同種類之原料粒子100重量份與上述組成之環氧樹脂混合液2.4重量份一併攪拌混合，且添加0.2重量份之硬脂酸Zn作為潤滑劑。其後，於25℃以表2揭示之壓力成形為特定形狀，繼而，藉由供給至於150℃進行約為1小時之熱處理而使環氧樹脂硬化，獲得比較例6之粒子成形體。即，於比較例1~6中省略600℃以上之熱處理，該等相當於先前稱作所謂之金屬複合之材料，具體而言係於環氧樹脂硬化而得之基質中潤滑劑及金屬粒子混於一起之形態，因此，於鄰接之金屬粒子間氧化覆膜彼此之

結合或金屬彼此之結合實質上不存在。將比較例1~6中之製造條件及測定結果匯總於表2。

[表 2]

	成形溫度 °C	成形壓力 ton/cm ²	視密度 g/cm ³	磁導率
比較例1	25	2	5.22	21.8
比較例2	25	5	5.67	26.5
比較例3	25	8	5.90	29.2
比較例4	25	12	6.01	30.4
比較例5	25	15	6.32	36.7
比較例6	25	12	5.25	37.2

圖5係針對實施例1~5及比較例1~5繪製相對於視密度之磁導率之圖。將視密度設為x、將磁導率設為y時之近似式係實施例1~5為 $y=0.7912e^{0.6427x}$ ($R^2=0.9925$)，比較例1~5為 $y=1.9225e^{0.463x}$ ($R^2=0.9916$)。如圖5所示，於本發明中藉由除去黏合劑且獲得5.2以上之視密度之粒子成形體而確認出與先前之金屬複合相比磁導率之顯著上升。

再者，關於實施例5，如上所述般使用掃描式電子顯微鏡(SEM)拍攝粒子成形體之剖面，藉由能量分散型X射線分析(EDS)以ZAF法算出組成，藉此進行氧化覆膜之元素分析。其結果，氧化覆膜中之鉻之含量相對於鐵1莫耳而為1.6莫耳。

圖6係針對實施例1~7而繪製相對於視密度之比電阻之圖。判明視密度為7.0 g/cm³以下之粒子成形體呈現500 Ω/cm以上之充分高之比電阻。

[實施例9]

以具有與實施例1~7相同之化學組成且d50為5 μm之合金

粉末 15 wt% 及具有與實施例 1~7 相同之化學組成且 d_{50} 為 10 μm 之合金粒子 85 wt% 之混合粉為原料粒子，進行與實施例 3 相同之處理，結果獲得視密度為 6.27 g/cm^3 之粒子成形體。根據實施例 3 與實施例 9 之對比，可知藉由將原料粒子之一部分替換為粒子尺寸較小之粒子，可獲得視密度更大之粒子成形體。

【圖式簡單說明】

圖 1 係模式性地表示本發明之磁性材料之微細結構之剖面圖。

圖 2 係粒子成形體之體積之測定裝置之模式圖。

圖 3 係 3 點彎曲斷裂應力之測定之模式說明圖。

圖 4 係比電阻之測定之模式性的說明圖。

圖 5 係針對本發明之實施例及比較例之測定結果而繪製相對於視密度之磁導率之圖。

圖 6 係針對本發明之實施例之測定結果而繪製相對於視密度之比電阻之圖。

【主要元件符號說明】

1	粒子成形體
11	金屬粒子
12	氧化覆膜
21	金屬彼此之結合
22	氧化覆膜彼此之結合
30	空隙
40	成形體體積之測定裝置

41	箭頭
42	閥門
43	安全閥
44	流量控制閥門
45	試樣室
46	CPU
47	過濾器
48	壓力計
49	電磁閥
50	比較室
51	電磁閥
52	箭頭
60	試驗片
61	表面電極
b	寬度
d	外徑
h	厚度
t	厚度
L	長度
W	負重

發明專利說明書

101.

8. 24 修正
年 月 日 補正

本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號： 10111743

※申請日： 101. 4. 2

※IPC 分類： H01F 1/147 (2006.1)
H01F 1/22 (2006.1)

一、發明名稱：(中文/英文)

磁性材料及使用其之線圈零件

二、中文發明摘要：

本發明提供一種謀求磁導率之進一步提高之新穎磁性材料，並且提供一種使用此種磁性材料之線圈零件。本發明之磁性材料包含使含有Fe-Si-M系軟磁性合金(其中，M係較Fe更易氧化之金屬元素)之複數個金屬粒子11成形而成之粒子成形體1，於各金屬粒子11周圍之至少一部分形成有使上述金屬粒子11氧化而成之氧化覆膜12，粒子成形體1主要經由形成於鄰接之各金屬粒子11之周圍之氧化覆膜12彼此之結合而成形，粒子成形體1之視密度為 5.2 g/cm^3 以上，較佳為 $5.2\sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ 。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種磁性材料，其包含使含有Fe-Si-M系軟磁性合金(其中，M係較Fe更易氧化之金屬元素)之複數個金屬粒子成形而成之粒子成形體，

於各金屬粒子周圍之至少一部分形成有使上述金屬粒子氧化而成之氧化覆膜，

上述粒子成形體主要經由形成於鄰接之各金屬粒子周圍之氧化覆膜彼此之結合而成形，

以 M/V_p 表現之粒子成形體之視密度為 5.2 g/cm^3 以上，且

上述M為粒子成形體試樣之質量，上述 V_p 為藉由氣體置換法(依據JIS R1620-1995)測定之粒子成形體試樣之體積。

2. 如請求項1之磁性材料，其中上述軟磁性合金為Fe-Cr-Si系合金，且

於莫耳換算中，於上述氧化覆膜中與鐵元素相比包含更多之鉻元素。

3. 如請求項1或2之磁性材料，其中上述粒子成形體之視密度 M/V_p 為 7.0 g/cm^3 以下。

4. 如請求項1或2之磁性材料，其中上述粒子成形體係於內部具有空隙且於上述空隙之至少一部分中含浸有高分子樹脂而成。

5. 如請求項3之磁性材料，其中上述粒子成形體係於內部具有空隙且於上述空隙之至少一部分中含浸有高分子樹

脂而成。

6. 一種線圈零件，其包含如請求項1至5中任一項之磁性材料、及形成於上述磁性材料之內部或表面之線圈。

八、圖式：

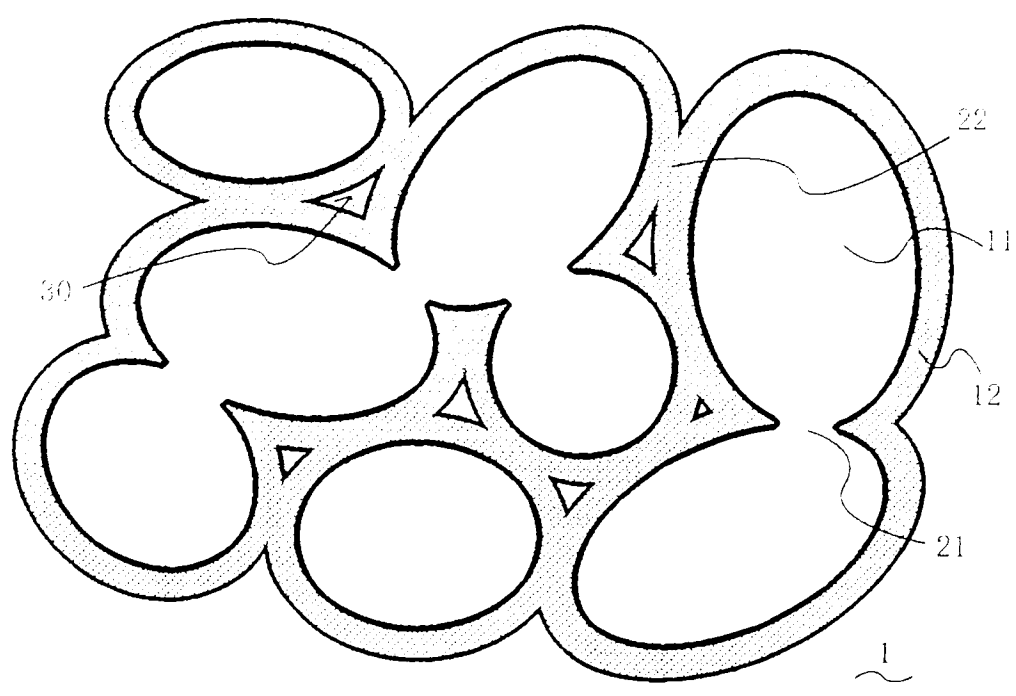


圖 1

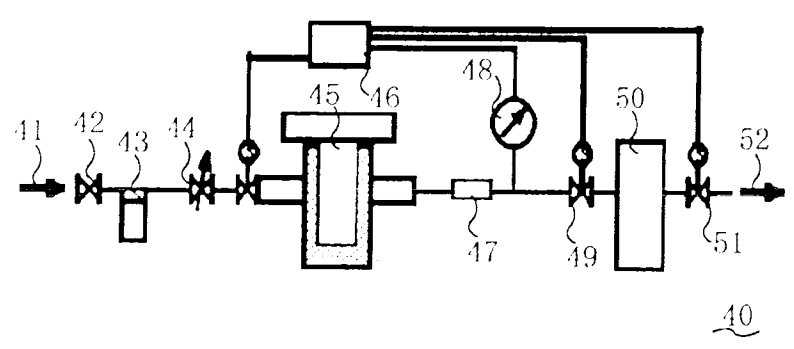


圖 2

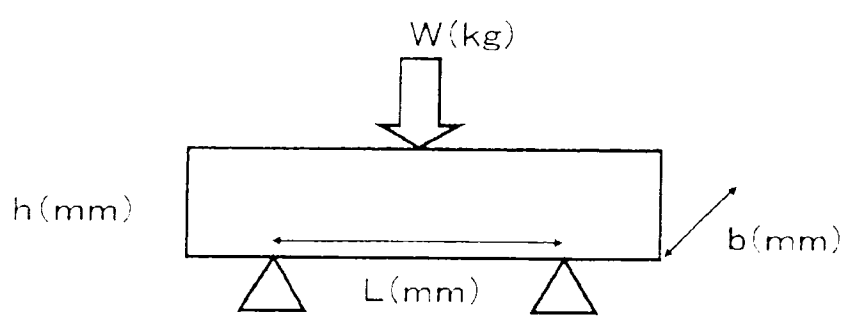


圖 3

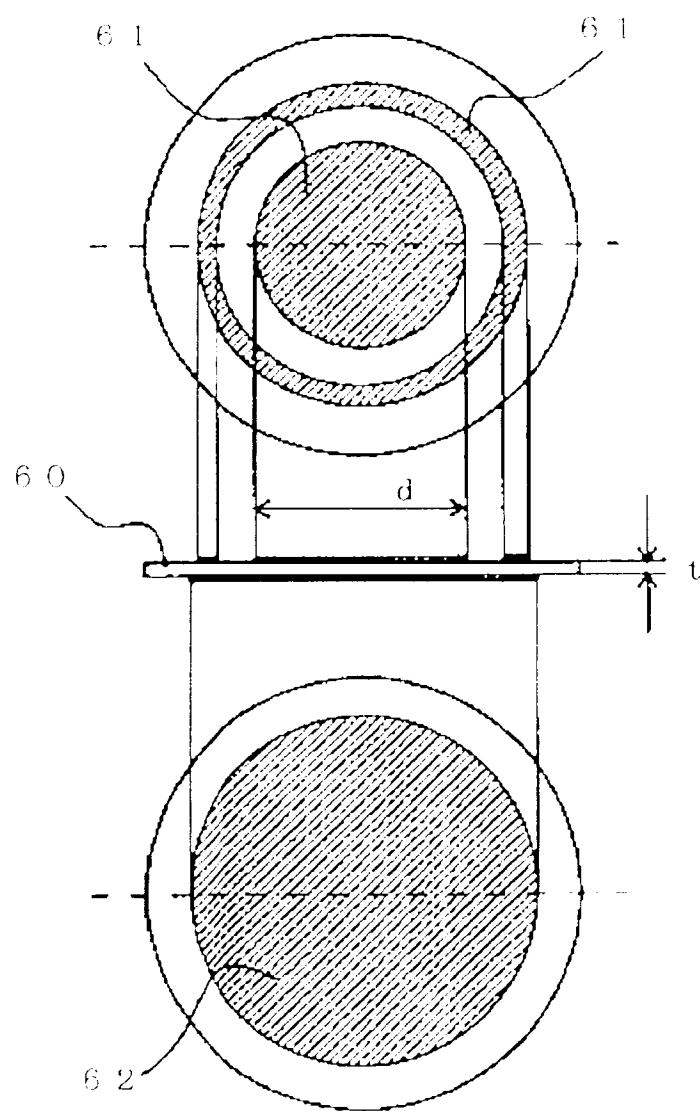


圖4

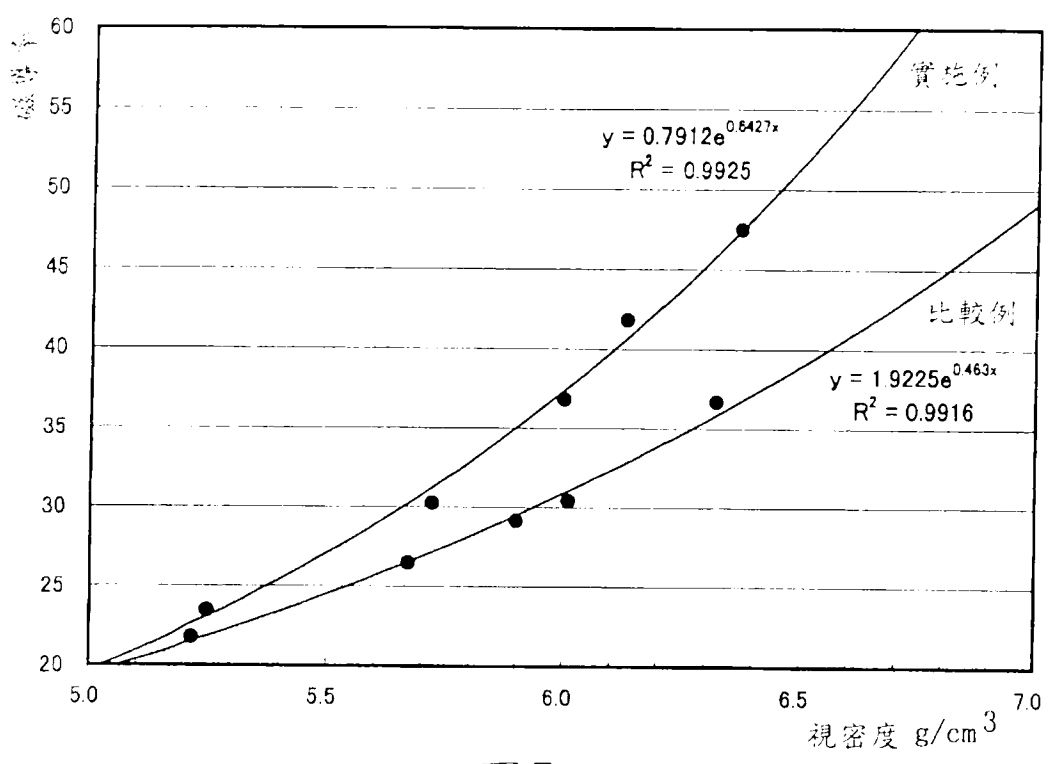


圖5

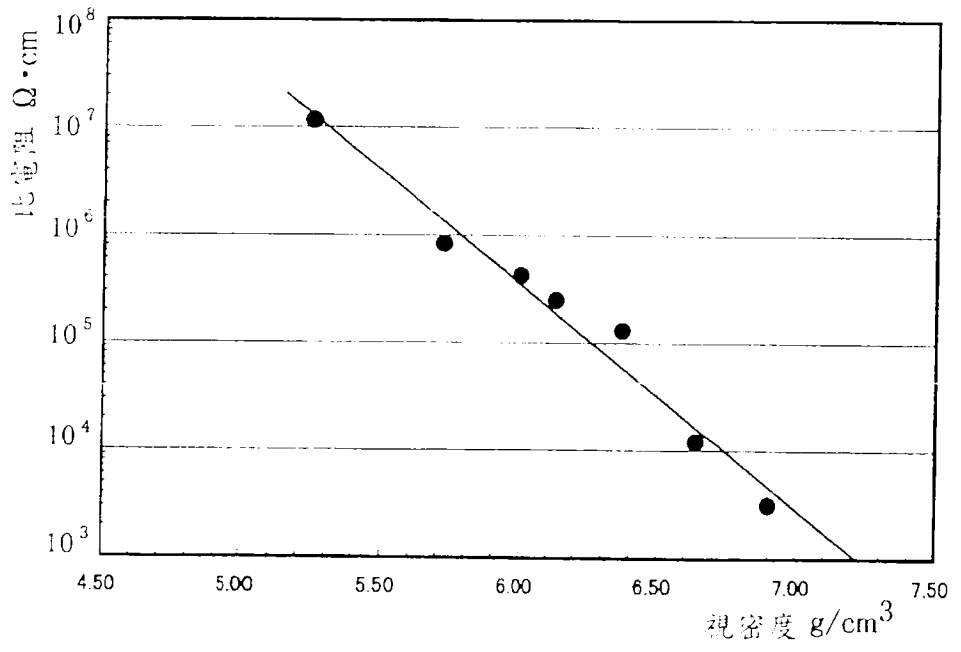


圖6

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	粒子成形體
11	金屬粒子
12	氧化覆膜
21	金屬彼此之結合
22	氧化覆膜彼此之結合
30	空隙

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)