

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189035 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 49/00 (2006.01) *H01F 1/34* (2006.01)
C04B 35/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003151
- (22) 国際出願日: 2020年1月29日(29.01.2020)
- (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 2019-049935 2019年3月18日(18.03.2019) JP
- (71) 出願人: J F E ケ ミ カ ル 株 式 会 社 (JFE CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP];
〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目17番4号 Tokyo (JP). J F E ス チ ール 株 式 会 社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP];
〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 由紀子 (NAKAMURA Yukiko);
〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目17番4号 J F E ケ ミ カ ル 株 式 会 社 内 Tokyo (JP). 吉田 裕史 (YOSHIDA Hirofumi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E ス チ ール 株 式 会 社 知 的 財 産 部 内 Tokyo (JP). 平谷 多津彦 (HIRATANI Tatsuhiko); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E ス チ ール 株 式 会 社 知 的 財 産 部 内 Tokyo (JP). 田川 哲哉 (TAGAWA Tetsuya); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E ス チ ール 株 式 会 社 知 的 財 産 部 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MnCoZn FERRITE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: MnCoZn系フェライトおよびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a MnCoZn ferrite that has excellent magnetic characteristics and mechanical characteristics and that is suitable for use in electronic components to be mounted to an automobile. In the MnCoZn ferrite, basic components and secondary components are adjusted to appropriate ranges, and the amounts of unavoidable impurities, namely, P, B, and Ti are controlled so that P is less than 10 mass ppm, B is less than 10 mass ppm, and Ti is less than 50 mass ppm. In addition, the surface residual stress is set to a value of less than 40 MPa.

(57) 要約: 優れた磁気特性と優れた機械的特性とをそなえ、自動車搭載用電子部品に使用して好適なMnCoZn系フェライトを提供する。本発明のMnCoZn系フェライトでは、基本成分および副成分を適正範囲に調整すると共に、不可避的不純物であるP、BおよびTi量をそれぞれ、P: 10massppm未満、B: 10massppm未満、Ti: 50massppm未満に抑制し、表面残留応力の値を40MPa未満とする。



WO 2020/189035 A1

明 細 書

発明の名称：MnCoZn系フェライトおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特に自動車搭載部品の磁心に供して好適なMnCoZn系フェライトおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] MnZnフェライトは、スイッチング電源等のノイズフィルタやトランス、アンテナの磁心として幅広く使用されている材料である。MnZnフェライトの特長としては、軟磁性材料の中ではkHz領域において高透磁率、低損失であり、またアモルファス金属等と比較して安価なことが挙げられる。

[0003] 一方、10MHz領域では、通常のMnZnフェライトの場合、比抵抗が低く、渦電流損失による減衰のためその透磁率の保持は難しい。この対策として、Fe₂O₃量の含有範囲を50mol%未満に選択し、なおかつ、通常のMnZnフェライトでは正の磁気異方性を有するFe²⁺イオンの存在により生じる正負の磁気異方性の相殺を、同じく正の磁気異方性を示すCo²⁺イオンにより代替した、MnCoZn系フェライトが知られている。このMnCoZn系フェライトは、高い比抵抗と共に、10MHz領域まで良好な初透磁率を保持することを特長とする。

[0004] ところで、近年の自動車のハイブリッド化、電装化に伴いニーズが拡大している自動車搭載用途の電子機器の磁心としては、その使用時に破損しないこと、すなわち特に破壊靱性値(K_{ic})が高いことが求められる。というのは、MnZnフェライトをはじめとする酸化物磁性材料はセラミックスであり、脆性材料であることから破損しやすいこと、加えて従来の家電製品用途と比較して、自動車搭載用途では絶えず振動を受け、破損されやすい環境下で使用され続けるためである。

しかし、自動車用途では、同時に、軽量化や省スペース化も求められる。したがって、MnZnフェライト及びMnCoZnフェライトは、高い破壊

韌性値に加え、従来用途と同様に好適な磁気特性を併せ持つことが重要である。

[0005] 自動車搭載用途向けのMnZnフェライトとしては、過去に様々な開発が進められている。

良好な磁気特性に言及したものとしては、特許文献1および2等が、また破壊韌性値を高めたMnZnフェライトとしては、特許文献3および4等が報告されている。

さらに、10MHz領域でも初透磁率を保持する高抵抗MnCoZn系フェライトとしては、特許文献5および6等が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-51052号公報

特許文献2：特開2012-76983号公報

特許文献3：特開平4-318904号公報

特許文献4：特開平4-177808号公報

特許文献5：特許第4508626号公報

特許文献6：特許第4554959号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 一般的に従来のMnZnフェライトの初透磁率を上昇させるためには、磁気異方性と磁歪を小さくすることが有効である。これらの実現のためには、MnZnフェライトの主成分である Fe_2O_3 、ZnOおよびMnOの配合量を、適正な範囲に設定する必要がある。

また、高周波数領域におけるMnZnフェライトの初透磁率を上昇させる手法として、以下の手法がある。すなわち、焼成工程において十分な熱を加え、フェライト内の結晶粒を適度に成長させることで、磁化工程における結晶粒内の磁壁の移動を容易化しつつ、さらに粒界に偏析する成分を添加し、

適度で均一な厚みの粒界を生成させる。この手法により、MnZnフェライトの比抵抗を保持させて、初透磁率の周波数上昇に伴う減衰を抑制し、100kHz領域でも高い初透磁率を実現している。

しかし、MnZnフェライトでは、比抵抗が最高でも20Ω・m程度が限度なので、かかる比抵抗では高い初透磁率を10MHzまで維持することは不可能である。そこで、10MHz領域では上述したMnCoZn系フェライトが用いられることがある。

[0008] 一方、自動車車載用電子部品の磁心に関しては、上記の磁気特性に加え、絶えず振動を受ける環境下でも破損しないよう、高い破壊靱性値が求められる。もし、磁心であるMnCoZn系フェライトが破損した場合、インダクタンスが大きく低下することから電子部品は所望の働きができなくなる。そして、その影響で自動車全体が動作不能となる。

以上から、自動車車載用電子部品の磁心には、高い初透磁率に代表される良好な磁気特性および高い破壊靱性値の両者が求められる。具体的な一例としては、比抵抗が30Ω・m以上、23℃、10MHzにおける初透磁率の値が150以上、23℃における保磁力が15.0A/m以下、キュリー温度が100℃以上という優れた磁気特性と、平板状試料のJIS R 1607に基づく破壊靱性測定における破壊靱性値が1.00MPa・m^{1/2}以上という優れた機械的特性とが求められる。

[0009] しかし、特許文献1や特許文献2では、所望の磁気特性を実現するための組成については言及されているものの、破壊靱性値については一切述べられていない。同じく、特許文献5や特許文献6においても、破壊靱性値に関する言及がなく、車載用電子部品の磁心としては不適と考えられる。

一方、特許文献3および特許文献4では、破壊靱性値の改良については言及されているものの、磁気特性が車載用電子部品の磁心としては不十分であり、やはりこの用途には不適といえる。

課題を解決するための手段

[0010] そこで、本発明者らは、まず、トロイダル形状コアの23℃、10MHz

における高い初透磁率を実現可能なMnCoZn系フェライトの基本成分のうち、鉄（Fe₂O₃換算）、コバルト（CoO換算）および亜鉛（ZnO換算）の適正量について検討した。

その結果、本発明者らは、電気抵抗低下の原因となるFe²⁺イオンをほぼ含まないことからある程度高い比抵抗が保持可能であり、また磁気異方性および磁歪が小さいことから、軟磁性材料として重要な低い保磁力、実用上問題とならない高いキュリー温度および10MHz領域での高い初透磁率が保持可能な、基本成分の適正範囲を見出した。

[0011] 次に、本発明者らは、粒界に偏析する非磁性成分であるSiO₂およびCaOを適量加えると、MnCoZn系フェライトに均一な厚みの粒界が生成できる結果、磁気特性の向上に有効な比抵抗のさらなる上昇に加え、破壊靱性値の向上に有効な結晶組織を整えることが可能となることを見出した。

[0012] さらに、本発明者らが破壊靱性値の向上に効果的な因子を調査したところ、以下の2つの知見を得ることができた。

まず、本発明者らは、異常粒成長の抑制が必須であることを見出した。本発明にいう異常粒成長とは、不純物の存在等により、焼成時の粒成長のバランスが崩れることで一部に通常の粒子100個分程度の大きさの粗大な粒子（本発明において異常粒ともいう）が出現するものである。そして、この異常粒成長が生じた場合、当該部位は極端に強度が低いため、この部位を起点にフェライトコアが破断し易くなる。そのため、フェライト内の異常粒成長を抑えることが、フェライトの破壊靱性値向上には欠かせない。

[0013] 次に、本発明者らは、フェライト表面のX線回折からフェライト材の残留応力を測定し考察した。その結果、本発明者らは、残留応力の値と破壊靱性値の間に相関があることを突き止めた。すなわち、脆性材料は引張応力により破断するものであるが、表面の残留応力が圧縮応力、もしくはある一定値以下の引張応力であれば、破壊時のき裂伝播を抑制することができるので、MnCoZnフェライト材料の破壊靱性値は向上する。

[0014] この観点で発明者らは、さらに調査を進めたところ、表面に残留する引張

応力を低減させるための手段を見出した。

それは、フェライトコアを製造する過程における焼成後の焼成品を、10 N以上の濃度の酸化性液体、例えば、硝酸、硫酸または塩酸などに0.50時間超浸漬する手法である。従来のMnCoZnフェライトの表面は、焼成時の還元反応により若干酸素欠乏状態となっており、これに起因して引張応力が生じている。しかしながら、上述の酸化性液体による化学的酸化を行うと、フェライト表面部に酸素が付与され、フェライト表面部の引張応力を低減することができる。

そして、本発明の製造方法では、この手段を用いることによって、効果的に材料の破壊靱性値を高めることが可能になる。

[0015] なお、特許文献7と特許文献8にはフェライト焼成品を酸に浸漬するプロセスが開示されている。しかし、特許文献7では酸の濃度が1～5%（硫酸では0.2～1.1 N程度、硝酸では0.2～0.8 N程度、塩酸では0.3～1.5 N程度に相当）と低く、特許文献8では浸漬時間が6～30分と短いので、いずれも表面残留応力を十分に下げることができない。また、これらの文献では、フェライトを浸漬する目的が、それぞれCu溶出、インダクタンスL値の調整であり、表面残留応力についてはいずれも述べられていない。

[0016] 特許文献7：特開2003-286072号公報

特許文献8：特開平9-20554号公報

[0017] 先に述べた特許文献1および特許文献2では、破壊靱性値に関する言及がなされておらず、かかる値の改善は不可能といえる。同様に、特許文献5および特許文献6では、23℃、10 MHzにおける高い初透磁率のような良好な磁気特性には言及されているものの、破壊靱性値に関しては述べられていない。

また、特許文献3および特許文献4では、靱性は改善されているものの、適切な組成範囲を選択できていないために、所望の磁気特性を実現できていない。

[0018] ここで、特許文献9および特許文献10には、残留応力が抗折強度に影響する旨が記載されている。しかし、特許文献9および特許文献10における抗折強度は、特に最表面における強度が重要なものを評価する手段であって、最表面における部位の強度を評価するため予き裂を入れない場合の曲げ強度を評価するものである。

一方、本発明で課題とする破壊靱性の改善は、所定の酸による処理を利用する。そのため、表面からある程度の深さにおける強度を評価する必要がある。よって、本明細書における破壊靱性値は、試験片の表面に予き裂を入れた後に曲げ試験で評価するものである。

このように、本明細書におけるMnCoZn系フェライトでは、上記特許文献9および特許文献10とは異なる部位の強度が重要であって、かかる異なる部位を評価するために特許文献9および特許文献10とは異なる方法で評価している。すなわち、上記特許文献9および特許文献10と本明細書におけるMnCoZn系フェライトとは、強度の評価方法からも技術的に大きな差異があることがわかる。

[0019] 特許文献9：特開2015-178442号公報

特許文献10：特開2015-178443号公報

[0020] そのため、これらの既知の技術のみでは実用上有用な自動車搭載部品、特に車載用電子部品の磁心に適したMnCoZn系フェライトを作製することはできない。

本発明は、かかる問題を解決するためになされたものであり、上記の新規知見に立脚するものである。

[0021] すなわち、本発明の要旨構成は次のとおりである。

1. 基本成分、副成分および不可避免的不純物からなるMnCoZn系フェライトであって、

上記基本成分として、

鉄： Fe_2O_3 換算で45.0mol%以上、50.0mol%未満、

亜鉛： ZnO 換算で15.5～24.0mol%、

コバルト：CoO換算で0.5～4.0mol%および

マンガン：残部

を含み、

上記基本成分に対して、副成分として、

SiO₂：50～300massppmおよび

CaO：300～1300massppm

を含み、

上記不可避的不純物におけるP、BおよびTi量をそれぞれ、

P：10massppm未満、

B：10massppm未満および

Ti：50massppm未満

に抑制し、

上記MnCoZn系フェライトの表面残留応力の値が40MPa未満であるMnCoZn系フェライト。

[0022] 2. 前記MnCoZn系フェライトの、

JIS R1607に基づく破壊靱性測定の破壊靱性値が1.00MPa・m^{1/2}以上であり、さらに

23℃、10MHzにおける初透磁率の値が150以上、

比抵抗が30Ω・m以上、

23℃における保磁力が15.0A/m以下、

キュリー温度が100℃以上である前記1に記載のMnCoZn系フェライト。

[0023] 3. 前記基本成分の混合物を仮焼し、冷却して仮焼粉を得る仮焼工程と、

上記仮焼工程で得られた仮焼粉に副成分を添加して、混合、粉砕して粉砕粉を得る混合－粉砕工程と、

上記混合－粉砕工程で得られた粉砕粉にバインダーを添加、混合した後、造粒する造粒工程と、

上記造粒工程で得られた造粒粉を成形後、焼成する焼成工程と、酸に浸漬す

る浸漬工程とを有する前記1または2に記載のMnCoZn系フェライトを得るMnCoZn系フェライトの製造方法であって、

前記浸漬工程は、前記焼成工程で得られた焼成品を、濃度10N以上の酸化性液体に0.50時間超浸漬するMnCoZn系フェライトの製造方法。

[0024] 4. 前記酸化性液体が硝酸、硫酸または塩酸である、前記3に記載のMnCoZn系フェライトの製造方法。

発明の効果

[0025] 本発明のMnCoZn系フェライトは、優れた磁気特性と、従来のMnCoZn系フェライトでは不可能であったレベルの優れた機械的特性とを併せ持ち、特に自動車搭載用電子部品の磁心に用いて好適である。優れた磁気特性としては、例えば、比抵抗が $30\Omega\cdot\text{m}$ 以上、 23°C 、 10MHz における初透磁率の値が150以上、 23°C における保磁力が $15.0\text{A}/\text{m}$ 以下、キュリー温度が 100°C 以上である。また、優れた機械的特性としては、例えば、平板状試料のJIS R 1607に基づく破壊靱性測定における破壊靱性値が $1.00\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明を具体的に説明する。

まず、本発明において、MnCoZn系フェライトの組成を上述した範囲に限定した理由について説明する。なお、基本成分として本発明に含まれる鉄、亜鉛、コバルト、マンガンについては、すべて Fe_2O_3 、 ZnO 、 CoO 、 MnO にそれぞれ換算した値で示す。また、これら Fe_2O_3 、 ZnO 、 CoO 、 MnO の含有量についてはmol%で、一方、副成分および不純物成分の含有量については基本成分に対するmass ppmで表す。

[0027] Fe_2O_3 : 45.0mol%以上、50.0mol%未満

鉄(Fe_2O_3)が過剰に含まれた場合、 Fe^{2+} 量が増加し、それによりMnCoZn系フェライトの比抵抗が低下する。これを避けるために、鉄の量は Fe_2O_3 換算で50.0mol%未満に抑える必要がある。一方、鉄の量が少なすぎる場合には、フェライトの保磁力の上昇及びキュリー温度の低下

を招来する。かかる問題を防ぐため、最低でも鉄は Fe_2O_3 換算で45.0 mol%含有させるものとする。好ましくは47.1 mol%以上、50.0 mol%未満の範囲である。より好ましくは47.1~49.5 mol%の範囲である。 Fe_2O_3 量は、47.1 mol%以上が好ましく、50.0 mol%未満が好ましく、49.5 mol%以下がより好ましい。

[0028] ZnO : 15.5~24.0 mol%

亜鉛は、フェライトの飽和磁化を増加させること、また比較的飽和蒸気圧が低いことから焼結密度を上昇させる働きがあり、保磁力の低下に有効な成分である。そこで、最低でも亜鉛はZnO換算で15.5 mol%含有させるものとする。一方、亜鉛含有量が適正な値より多い場合には、キュリー温度の低下を招き、実用上問題がある。そのため、亜鉛はZnO換算で上限を24.0 mol%とする。好ましいZnO量の範囲は15.5~23.0 mol%、さらに好ましくは17.0~23.0 mol%である。ZnO量は、17.0 mol%以上が好ましく、23.0 mol%以下が好ましい。

[0029] CoO : 0.5~4.0 mol%

コバルト (CoO) における Co^{2+} イオンは正の磁気異方性エネルギーをもつイオンであり、このCoOの適量添加に伴い、磁気異方性エネルギーの総和の絶対値が低下する結果、保磁力の低下が得られる。そのためには、CoOを0.5 mol%以上添加することが必要である。一方、コバルトの多量の添加は比抵抗の低下、異常粒成長の誘発、また磁気異方性エネルギーの総和が過度に正に傾くことから、保磁力の上昇を招く。これを防ぐために、CoOは最大4.0 mol%の添加に止めるものとする。好ましいCoOの範囲は1.0~3.0 mol%である。CoO量は、1.0 mol%以上が好ましく、3.0 mol%以下が好ましい。

[0030] MnO : 残部

本発明は、 MnCoZn 系フェライトであり、主成分組成の残部はマンガン (MnO) とする。その理由は、マンガンでなければ、低い保磁力及び10 MHzでの高透磁率に代表される良好な磁気特性が得られ難いからである

。好ましいMnOの範囲は25.0～32.0mol%である。より好ましくは26.0～33.0mol%、さらに好ましくは26.5～32.0mol%の範囲である。MnO量は、25.0mol%以上が好ましく、26.0mol%以上がより好ましく、26.5mol%以上が更に好ましく、33.0mol%以下が好ましく、32.0mol%以下がより好ましい。

[0031] 以上、基本成分について説明したが、副成分については次のとおりである。

SiO₂: 50～300massppm

SiO₂は、フェライトの結晶組織の均一化に寄与することが知られている。したがって、適量のSiO₂添加により異常粒成長を抑制し、また比抵抗も高めることから、保磁力を低下させるとともに、破壊靱性値を高めることができる。そのため、最低でもSiO₂を50massppm含有させることとする。一方、SiO₂の添加量が過多の場合には反対に異常粒成長を生じる。これは破壊靱性値を著しく低下させると同時に、10MHzにおける初透磁率および保磁力が著しく劣化する。よって、SiO₂の含有は300massppm以下に制限する必要がある。SiO₂量は、好ましくは60～250massppmの範囲であり、60massppm以上が好ましく、250massppm以下が好ましく、190massppm以下がより好ましい。

[0032] CaO: 300～1300massppm

CaOは、MnCoZn系フェライトの結晶粒界に偏析し、結晶粒の成長を抑制する働きを持つ。そのため、適量のCaOの添加に伴い、比抵抗が上昇し、保磁力も下げ、なおかつ破壊靱性値も上昇させることができる。そのため、最低でもCaOを300massppm含有させることとする。一方、CaO添加量過多の場合には異常粒が出現し、破壊靱性値および保磁力を共に劣化させる。よって、CaOの含有は1300massppm以下に制限する必要がある。好ましいCaOの含有量は350～1200massppm、より好ましくは350～1000massppmの範囲である。CaO量は、350massppm以上が好ましく、500massppm以上

がより好ましく、 1200 mass ppm 以下が好ましく、 1000 mass ppm 以下がより好ましい。

[0033] 次に、抑制すべき不可避免の不純物成分について説明する。

P : 10 mass ppm 未満、B : 10 mass ppm 未満、Ti : 50 mass ppm 未満

これらは、主に原料酸化鉄中に不可避に含まれる成分である。PおよびBの含有がごく微量であれば問題ない。しかし、PおよびBがある一定以上含まれる場合にはフェライトの異常粒成長を誘発し、この部位が破壊の起点となることから破壊靱性値が低下するとともに、保磁力の増大および初透磁率の低下を招き、重大な悪影響を及ぼす。よって、PおよびBの含有量はともに 10 mass ppm 未満に抑制することとした。好ましくはP、B量とも 8 mass ppm 以下である。Pの含有量は 8 mass ppm 以下が好ましく、Bの含有量は 8 mass ppm 以下が好ましい。

また、Tiの含有量が多いと、破壊靱性のみならず、フェライトの比抵抗や、保磁力、初透磁率の値も悪くなる。よってTiの含有量は 50 mass ppm 未満に制御する。Tiの含有量は、好ましくは 40 mass ppm 未満、より好ましくは 30 mass ppm 未満である。

[0034] また、組成に限らず種々のパラメータによりMnCoZn系フェライトの諸特性は多大な影響を受ける。そこで、本発明では、より好ましい磁気特性、強度特性を有するために以下に述べる規定を更に設けることができる。

JIS R 1607に基づくファインセラミックスの破壊靱性値 : $1.0\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上

MnCoZn系フェライトはセラミックスであり、脆性材料であるためほとんど塑性変形しない。そのため、破壊靱性の評価には、JIS R 1607に規定されたSEPB法を用いる。このSEPB法は、測定物の中心部にビッカース圧痕を打痕し、予き裂を加えた状態で曲げ試験をすることで破壊靱性値 (Kic) を測定する。本発明のMnCoZn系フェライトは、高靱性が求められる自動車搭載用を想定しており、SEPB法により求めた破壊靱

性値が $1.00 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが望ましい。

[0035] この破壊靱性値の条件を満たすためには、得られた MnCoZn 系フェライトの表面残留応力の値が 40 MPa 未満である必要がある。ここで、表面残留応力の値は、 MnCoZn 系フェライト（フェライトコア）の表面を、 MnFe_2O_4 と仮定し、X線回折により、 148.40° に出現する（ 551 ）面ピークのシフトから微小応力を算出した結果である。

MnCoZn 系フェライトは脆性材料であることから、引張応力によって破断する。同様に脆性材料であるガラスでは、この破断を引き起こす引張応力を相殺するために、予め表面に圧縮応力を付与した強化ガラスが知られている。これに着想を得て、 MnCoZn 系フェライトにおいても表面応力を制御することで破壊靱性値を向上できるのではないかと本発明者らは考え、鋭意研究を重ねた。その結果、通常の MnCoZn 系フェライトの表面には、焼成時の還元反応による若干の酸素欠乏状態によって発生した引張応力が残留しており、この引張応力を低減することにより材料としての MnCoZn 系フェライトの破壊靱性値を高めることができることを突き止めた。そして破壊靱性値と表面残留応力との間には相関があり、 $1.00 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上という望ましい破壊靱性値を得るためには、表面残留応力を 40 MPa 未満とする必要がある、 38 MPa 以下とすることが好ましく、 36 MPa 以下とすることがより好ましい。

[0036] MnCoZn 系フェライトの表面残留応力の値を 40 MPa 未満に保つためには、フェライトコア製造過程における焼成後の焼成品を、 10 N 以上の濃度の酸化性液体に 0.50 時間超浸漬する必要がある。浸漬温度は $20 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。従来の MnCoZn 系フェライトの表面は、焼成時の還元作用により若干酸素欠乏状態となるために引張応力が生じており、表面残留応力は 40 MPa 以上となる。そこで、本発明の製造方法では、焼成品としてのフェライトを所定濃度の酸化性液体に浸漬することで化学的に酸化させる。この手法により、フェライト表面部に酸素が付与される結果、表面の引張応力は低減して、残留応力が 40 MPa 未満になる。

ここで、酸化性液体は、入手のし易さ、取り扱い易さ等の点から、硝酸、硫酸または塩酸が好ましい。

[0037] 次に、本発明のMnCoZn系フェライトの製造方法について詳細に説明する。

MnCoZn系フェライトの製造については、まず所定の比率となるよう Fe_2O_3 、 ZnO 、 CoO および MnO を秤量し、これらを十分に混合した後に仮焼及び冷却を行い仮焼粉とする（仮焼工程）。 Fe_2O_3 、 ZnO 、 CoO および MnO は、通常、粉末である。この仮焼粉を粉砕する際に、本発明にて規定された副成分としての添加物を所定の比率で加え、混合し、粉砕粉を得る（混合－粉砕工程）。この工程では、添加した成分の濃度に偏りがないよう粉末が十分に均質化され、かつ仮焼粉を目標の平均粒径の大きさに微細化する。かくして得られた目標組成の粉末状の粉砕粉にポリビニルアルコール等の有機物バインダーを加え、スプレードライ法等による造粒工程を経て造粒粉とし（造粒工程）、必要であればかかる造粒粉を粒度調整のために篩通し等の工程を行った後、成形機にて圧力を加えて成形する。かかる成形を行った後、適した焼成条件の下で焼成を行い（焼成工程）、濃度10N以上の酸化性液体に0.50時間超、すなわち30分超浸漬する（浸漬工程）。その後、必要に応じて水洗して乾燥し、本発明に従うフェライト焼結体すなわちMnCoZn系フェライトとなる。

得られた上記フェライト焼結体は、表面研磨等加工を施しても構わない。

[0038] かくして得られたMnCoZn系フェライトは、従来のMnCoZn系フェライトでは不可能であった、極めて優れた特性を有している。これらの極めて優れた特性とは、例えば、平板状試料のJIS R1607に基づく破壊靱性測定による破壊靱性値が $1.00 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上（好ましくは $1.05 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上）、比抵抗が $30 \Omega \cdot \text{m}$ 以上（好ましくは $40 \Omega \cdot \text{m}$ 以上、より好ましくは $50 \Omega \cdot \text{m}$ 以上）、キュリー温度が 100°C 以上、同条件で作製したトロイダル形状コアの 23°C における保磁力が 15.0 A/m 以下（好ましくは 13.0 A/m 以下）かつ 23°C 、 10 MHz における

初透磁率の値が150以上という極めて優れた特性である。

実施例

[0039] (実施例1)

Fe_2O_3 、 ZnO 、 CoO および MnO 量が表1に示す比率となるように秤量した各原料粉末を、ボールミルを用いて16時間混合した後、空気中にて900℃で3時間の仮焼を行い、大気中にて1.5時間かけて室温まで冷却し仮焼粉とした。次に、この仮焼粉に対し、 SiO_2 および CaO をそれぞれ150、700massppm相当分秤量した後に添加し、ボールミルで12時間粉碎した。ついで、かかる粉碎により得られた粉碎粉に、ポリビニルアルコールを加えてスプレードライ造粒し、118MPaの圧力をかけトロイダルコア形状および平板状コア形状に成形し成形体とした。その後、これらの成形体を焼成炉に装入して、最高温度1320℃で2時間、窒素ガスと空気を適宜混合したガス流中で焼成し、これら焼成後の焼成品を23℃の室温下、13.0N(規定)の硝酸に1.00時間浸漬した後取り出し、純水で洗浄して乾燥することで、 MnCoZn 系フェライトとしての、外径：25mm、内径：15mm、高さ：5mmの焼結体トロイダルコア（以下単にトロイダルコアともいう）と、縦：4mm、横：35mm、厚み：3mmの焼結体平板状コア（以下単に直方体コアともいう）を得た。

なお、原料として高純度原料を用い、かつボールミル等媒体は使用前に十分に洗浄し、他材質からの成分混入を抑制したことから、トロイダルコアおよび直方体コアに含まれる不純物P、BおよびTiの含有量はそれぞれ4、3および15massppmであった。また、P、BおよびTiの含有量は、JIS K 0102（IPC質量分析法）に従って定量した。

[0040] 得られたトロイダルコアの初透磁率は、トロイダルコアに10ターンの巻線を施し、インピーダンスアナライザ（キーサイト社製4294A）を用いて測定したインピーダンスと位相角を元に算出した。

保磁力 H_c は、JIS C 2560-2に基づき23℃にて測定し、比抵抗は4端子法にて測定した。

キュリー温度は、LCRメータ（キーサイト社製4980A）を用いて測定したインダクタンスの温度特性測定結果より算出した。

表面残留応力は、微小応力測定装置（リガク製AutoMATE）を使用し、Cr-K α 線を用い、並傾法を用いて計算した。このとき、フェライト表面はMnFe₂O₄であると仮定し、148.40°に出現する（551）面ピークのシフトを測定し、ポアソン比0.28、弾性定数147GPaの値を用いて算出した。なお、上記並傾法の詳細は、「材料」（J. Soc. Mat. Sci., Japan）, Vol. 47, No. 11, pp. 1189-1194, Nov. 1998に記載されている。

直方体コアの破壊靱性値については、JIS R 1607に準じ、ビッカースにより中央部に打痕した試料に予き裂を加えた後に3点曲げ試験で破断し、その破断荷重と試験片の寸法を元に算出した。

得られた結果をそれぞれ表1に併記する。

[0041]

[表1]

表1

	フェライト基本成分				フェライト特性					
	Fe ₂ O ₃ 量	ZnO量	CoO量	MnO量	表面 残留応力	破壊靱性値 K _{IC}	比抵抗	保磁力	キュリー温度	初透磁率 (23℃、 10MHz)
	mol%	mol%	mol%	mol%	MPa	MPa・m ^{1/2}	Ω m	A/m	℃	—
実施例1-1	49.5	21.0	3.0	26.5	25	1.16	50	7.3	130	190
実施例1-2	49.0	21.0	2.0	28.0	23	1.15	130	7.4	120	220
実施例1-3	47.1	21.0	2.0	29.9	23	1.12	350	12.6	110	210
実施例1-4	49.0	23.0	2.0	26.0	22	1.12	140	7.1	100	220
実施例1-5	49.0	17.0	2.0	32.0	24	1.14	120	8.4	130	170
実施例1-6	49.0	21.0	1.0	29.0	23	1.13	130	8.6	120	210
実施例1-7	49.0	21.0	3.5	26.5	23	1.14	120	9.2	130	170
比較例1-1	51.0	21.0	2.0	26.0	26	1.17	0.1	6.2	140	10
比較例1-2	50.0	21.0	2.0	27.0	25	1.16	0.1	6.6	130	10
比較例1-3	44.0	21.0	2.0	33.0	21	1.10	430	16.0	90	160
比較例1-4	49.0	25.0	2.0	24.0	21	1.09	140	6.3	90	180
比較例1-5	49.0	15.0	2.0	34.0	25	1.17	120	15.8	170	160
比較例1-6	49.0	21.0	0	30.0	23	1.14	120	18.8	120	190
比較例1-7	49.0	21.0	5.0	25.0	23	1.14	120	24.0	130	130

[0042] 同表に示したとおり、発明例である実施例 1-1~1-7 では、比抵抗が $30\ \Omega \cdot \text{m}$ 以上、 23°C における保磁力が $15.0\ \text{A/m}$ 以下、キュリー温度が 100°C 以上、 23°C 、 $10\ \text{MHz}$ における初透磁率の値が 150 以上で、かつ破壊靱性値が $1.00\ \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上という、好適な磁気特性と高靱性が併せて得られている。

これに対し、 Fe_2O_3 を $50.0\ \text{mol}\%$ 以上含む比較例 1-1 および 1-2 は、比抵抗が大幅に低下しており、渦電流損失の増大に伴い $10\ \text{MHz}$ の初透磁率も大幅に劣化している。一方、 Fe_2O_3 量が $45.0\ \text{mol}\%$ 未満である比較例 1-3 では、比抵抗は問題ないものの、磁気異方性と磁歪が大きくなったため保磁力が増加し、かつキュリー温度の低下がみられる。

ZnO が過剰である比較例 1-4 では、キュリー温度が 100°C 未満まで低下している。反対に ZnO が規定範囲より少ない比較例 1-5 では、保磁力が上昇し、所望の範囲を外れている。

CoO に着目すると、 CoO を添加していない比較例 1-6 では、正と負の磁気異方性の相殺が不十分であるために、保磁力が高くなっている一方で、 CoO を過剰に含む比較例 1-7 では、反対に正の磁気異方性が過剰に高まったために、保磁力が上昇し、 $10\ \text{MHz}$ における初透磁率も低下している。

[0043] (実施例 2)

Fe_2O_3 が $49.0\ \text{mol}\%$ 、 CoO が $2.0\ \text{mol}\%$ 、 ZnO が $21.0\ \text{mol}\%$ 、 MnO が $28.0\ \text{mol}\%$ となるよう原料を秤量し、ボールミルを用いて 16 時間混合した後、空气中、 900°C で 3 時間の仮焼を行い、大気中にて 1.5 時間かけて室温まで冷却し仮焼粉とした。次に、この仮焼粉に表 2 に示す量の副成分である SiO_2 および CaO を加え、ボールミルで 12 時間粉碎した。ついで、かかる粉碎により得られた粉碎粉に、ポリビニ

ルアルコールを加えてスプレードライ造粒し、 118 MPa の圧力をかけトロイダルコア形状および平板状コア形状に成形し成形体とした。その後、これらの成形体を焼成炉に装入して、最高温度 1320°C で2時間、窒素ガスと空気を適宜混合したガス流中で焼成し、これら焼成後の焼成品を 23°C の室温下、 13.0 N （規定）の硝酸に 1.00 時間浸漬した後取り出し、純水で洗浄して乾燥することで、 MnCoZn 系フェライトとしての、外径： 25 mm 、内径： 15 mm 、高さ： 5 mm の焼結体トロイダルコアと、縦： 4 mm 、横： 35 mm 、厚み： 3 mm の焼結体直方体コアを得た。なお、得られたトロイダルコアおよび直方体コアに含まれる不純物P、BおよびTiの含有量はそれぞれ4、3および 15 mass ppm であった。

これらの各試料について、実施例1と同じ手法、装置を用いそれぞれの特性を評価した。得られた評価の結果を、前記実施例1－2の結果とともに表2に併記する。

[0044]

[表2]

表2

	フェライト副成分		フェライト特性					
	SiO ₂ 量	CaO量	表面 残留応力	破壊靱性値 K _{IC}	比抵抗	保磁力	キュリー温度	初透磁率 (23°C、10MHz)
	mass ppm	mass ppm	MPa	MPa・m ^{1/2}	Ω m	A/m	°C	—
実施例1-2	150	700	23	1.15	130	7.4	120	220
実施例2-1	60	800	24	1.16	90	6.9	120	210
実施例2-2	250	450	23	1.12	140	9.2	120	210
実施例2-3	200	350	24	1.12	120	8.8	120	210
実施例2-4	150	1000	24	1.14	180	6.4	120	230
比較例2-1	<u>40</u>	700	27	0.95	20	7.7	120	220
比較例2-2	<u>320</u>	700	26	0.93	10	16.2	120	130
比較例2-3	150	<u>250</u>	27	0.96	20	8.1	120	220
比較例2-4	150	<u>1500</u>	27	0.92	20	17.2	120	120
比較例2-5	<u>320</u>	<u>1500</u>	28	0.86	10	18.0	120	100

[0045] 同表に示したとおり、 SiO_2 および CaO 量が規定の範囲内である実施例2-1～2-4では、比抵抗が $30\ \Omega \cdot \text{m}$ 以上、 23°C における保磁力が $15.0\ \text{A}/\text{m}$ 以下、キュリー温度が 100°C 以上、 23°C 、 $10\ \text{MHz}$ における初透磁率の値が 150 以上という良好な磁気特性と、破壊靱性値が $1.00\ \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上という高い靱性が併せて得られている。

これに対し、 SiO_2 および CaO の2成分のうち一方が規定量未満しか含まない比較例2-1、2-3では、粒界生成が不十分となることから比抵抗が低下し、かつ結晶粒成長の適度な抑制が不十分であるために低強度な粗大粒が一部出現することから、破壊靱性値が $1.00\ \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ よりも低い。反対に、同成分のうち少なくとも一方が過多である比較例2-2、2-4および2-5では、異常粒の出現により 23°C 、 $10\ \text{MHz}$ における初透磁率をはじめとした複数の磁気特性が劣化しており、また異常粒が多くなった結果、破壊靱性値も大きく低下している。

[0046] (実施例3)

実施例1に示した手法により、基本成分および副成分が実施例1-2と同じ組成となる割合にする一方、含有する不可避免の不純物量が表3に示すように種々に異なる原料を用いて得られた造粒粉を、 $118\ \text{MPa}$ の圧力をかけトロイダルコア形状および平板状コア形状に成形して成形体とした。その後、これらの成形体を焼成炉に装入して、最高温度 1320°C で2時間、窒素ガスと空気を適宜混合したガス流中で焼成し、これら焼成後の焼成品を 23°C の室温下、 $13.0\ \text{N}$ （規定）の硝酸に 1.00 時間浸漬した後取り出し、純水で洗浄して乾燥することで、 MnCoZn 系フェライトとしての、外径： $25\ \text{mm}$ 、内径： $15\ \text{mm}$ 、高さ： $5\ \text{mm}$ の焼結体トロイダルコアと、縦： $4\ \text{mm}$ 、横： $35\ \text{mm}$ 、厚み： $3\ \text{mm}$ の焼結体直方体コアを得た。

これらの各試料について、実施例1と同じ手法、装置を用いそれぞれの特

性を評価した。得られた評価の結果を前記実施例 1 – 2 の結果とともに表 3 に併記する。

[0047]

[表3]

表3

	不可避の不純物			フェライト特性					
	P量	B量	Ti量	表面 残留応力	破壊靱性値 K _{IC}	比抵抗	保磁力	キュリー温度	初透磁率 (23°C、10MHz)
	mass ppm	mass ppm	mass ppm	MPa	MPa·m ^{1/2}	Ω m	A/m	°C	—
実施例1-2	4	3	15	23	1.15	130	7.4	120	220
実施例3-1	8	8	29	24	1.07	60	9.8	120	190
比較例3-1	<u>15</u>	3	18	23	0.93	10	16.6	120	130
比較例3-2	4	<u>15</u>	23	24	0.89	20	16.2	120	110
比較例3-3	4	3	<u>60</u>	25	0.95	20	15.9	120	120
比較例3-4	<u>15</u>	<u>15</u>	<u>60</u>	24	0.75	10	27.0	120	50

[0048] 同表に示したとおり、不可避免的不純物 P、B および Ti 成分が規定の範囲内である実施例 3-1 では、比抵抗、保磁力および 23℃、10MHz における初透磁率の全てに優れるだけでなく、 $1.00 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上という優れた破壊靱性値も得られている。

これに対し、上記不純物成分のうちいずれか一つ以上が規定値を超えて含まれる比較例 3-1～3-4 では、異常粒が出現することから複数の磁気特性が劣化し、同時に破壊靱性値も低下し、ともに所望の値が得られていない。

[0049] (実施例 4)

実施例 1 に示した手法により作製した実施例 1-2 と同じ組成となるようにして得られた造粒粉を、 118 MPa の圧力をかけトロイダルコア形状および平板状コア形状に成形して成形体とした。その後、これらの成形体を焼成炉に装入して、最高温度 1320°C で 2 時間、窒素ガスと空気を適宜混合したガス流中で焼成して得られた焼結品を、表 4 に示す条件にて、酸化性液体である、硝酸、硫酸または塩酸に浸漬処理した後取り出し、純水で洗浄して乾燥することで、MnCoZn 系フェライトとしての、外径： 25 mm 、内径： 15 mm 、高さ： 5 mm の焼結体トロイダルコアと、縦： 4 mm 、横： 35 mm 、厚み： 3 mm の焼結体直方体コアを得た。なお、浸漬後のトロイダルコアおよび直方体コアに含有する P、B および Ti 成分の量は、いずれもそれぞれ 4、3 および 15 mass ppm であった。

これらの各試料について、実施例 1 と同じ手法、装置を用いてそれぞれの特性を評価した。得られた結果を前記実施例 1-2 の結果とともに表 4 に併記する。

[0050]

[表4]

表4

	浸漬条件			フェライト特性					
	酸化性液体 の種類	酸化性液体 の濃度	浸漬時間	表面 残留応力	破壊靱性値 K _{IC}	比抵抗	保磁力	キュリ-温度	初透磁率 (23°C、10MHz)
		N(規定)	Hr	MPa	MPa・m ^{1/2}	Ωm	A/m	°C	—
実施例1-2	硝酸	13	1.00	23	1.15	130	7.4	120	220
実施例4-1	硝酸	13	0.55	35	1.08	130	7.5	120	220
実施例4-2	硝酸	10	2.00	26	1.12	130	7.4	120	220
実施例4-3	硝酸	10	1.00	31	1.10	130	7.5	120	220
実施例4-4	硝酸	15	1.00	22	1.16	140	7.6	120	230
実施例4-5	硫酸	10	1.00	30	1.10	130	7.5	120	220
実施例4-6	硫酸	15	1.00	24	1.12	130	7.6	120	220
実施例4-7	塩酸	10	1.00	31	1.08	130	7.6	120	220
実施例4-8	塩酸	15	1.00	29	1.10	130	7.6	120	210
比較例4-1	—	無し	無し	49	0.88	120	7.5	120	210
比較例4-2	硝酸	1	3.00	47	0.90	130	7.6	120	220
比較例4-3	硝酸	5	1.00	44	0.91	130	7.5	120	210
比較例4-4	硝酸	13	0.25	43	0.91	130	7.5	120	220
比較例4-5	硫酸	5	1.00	45	0.92	130	7.5	120	220
比較例4-6	硫酸	13	0.25	44	0.92	130	7.5	120	210
比較例4-7	塩酸	5	1.00	46	0.91	130	7.6	120	210
比較例4-8	塩酸	13	0.25	47	0.90	130	7.6	120	210

[0051] 浸漬工程において

- 1) 浸漬する酸化性液体の濃度が10規定(N)以上で、
- 2) 浸漬時間が0.50時間(Hr)超

の1)、2)の両方を満たす浸漬工程条件下で作製した実施例4-1~4-8では、MnCoZn系フェライトとしてのコアの表面が化学的に酸化されるため、コアの表面残留応力が40MPa未満となった。その結果、引張応力が低下し、コアの破壊靱性値が1.00MPa・m^{1/2}以上という良好な破壊靱性値が得られている。

これに対し、上記の条件を満足しない浸漬工程を経て作製した比較例4-1~4-8では、化学的酸化が不十分であることから表面に残留した引張応力の解消も不十分である。その結果、所望の破壊靱性値が得られていない。

請求の範囲

[請求項1] 基本成分、副成分および不可避免の不純物からなるMnCoZn系フ

ェライトであって、

上記基本成分として、

鉄： Fe_2O_3 換算で45.0mol%以上、50.0mol%未満、

亜鉛： ZnO 換算で15.5～24.0mol%、

コバルト： CoO 換算で0.5～4.0mol%および

マンガン：残部

を含み、

上記基本成分に対して、副成分として、

SiO_2 ：50～300massppmおよび

CaO ：300～1300massppm

を含み、

上記不可避免の不純物におけるP、BおよびTi量をそれぞれ、

P：10massppm未満、

B：10massppm未満および

Ti：50massppm未満

に抑制し、

上記MnCoZn系フェライトの表面残留応力の値が40MPa未満であるMnCoZn系フェライト。

[請求項2] 前記MnCoZn系フェライトの、

JIS R1607に基づく破壊靱性測定の破壊靱性値が1.00MPa $\cdot$ m^{1/2}以上であり、さらに

23℃、10MHzにおける初透磁率の値が150以上、

比抵抗が30Ω $\cdot$ m以上、

23℃における保磁力が15.0A/m以下、

キュリー温度が100℃以上である請求項1に記載のMnCoZn系

フェライト。

[請求項3] 前記基本成分の混合物を仮焼し、冷却して仮焼粉を得る仮焼工程と

、

上記仮焼工程で得られた仮焼粉に副成分を添加して、混合、粉碎して粉碎粉を得る混合－粉碎工程と、

上記混合－粉碎工程で得られた粉碎粉にバインダーを添加、混合した後、造粒する造粒工程と、

上記造粒工程で得られた造粒粉を成形後、焼成する焼成工程と、

酸に浸漬する浸漬工程と、

を有する請求項1または2に記載のMnCoZn系フェライトを得るMnCoZn系フェライトの製造方法であって、

前記浸漬工程は、前記焼成工程で得られた焼成品を、濃度10N以上の酸化性液体に0.50時間超浸漬するMnCoZn系フェライトの製造方法。

[請求項4] 前記酸化性液体が硝酸、硫酸または塩酸である、請求項3に記載のMnCoZn系フェライトの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 49/00 (2006.01) i; C04B 35/38 (2006.01) i; H01F 1/34 (2006.01) i
FI: C04B35/38; C01G49/00 E; C01G49/00 B; H01F1/34 140

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)

C01G49/00; C04B35/38; H01F1/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/044060 A1 (JFE CHEMICAL CORPORATION) 07.03.2019 (2019-03-07) entire text	1-4
A	JP 2000-95560 A (MINEBEA CO., LTD.) 04.04.2000 (2000-04-04) entire text	1-4
A	JP 2013-4946 A (TDK CORPORATION) 07.01.2013 (2013-01-07) entire text	1-4

☐ 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

"I" 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
27 February 2020 (27.02.2020)

Date of mailing of the international search report
17 March 2020 (17.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/003151

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/044060 A1	07 Mar. 2019	CN 110325489 A entire text	
JP 2000-95560 A	04 Apr. 2000	TW 201912609 A (Family: none)	
JP 2013-4946 A	07 Jan. 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 49/00(2006.01)i; C04B 35/38(2006.01)i; H01F 1/34(2006.01)i FI: C04B35/38; C01G49/00 E; C01G49/00 B; H01F1/34 140		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G49/00; C04B35/38; H01F1/34 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)		
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
A	WO 2019/044060 A1 (J F Eケミカル株式会社) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 全文	1-4
A	JP 2000-95560 A (ミネベア株式会社) 04.04.2000 (2000 - 04 - 04) 全文	1-4
A	JP 2013-4946 A (TDK株式会社) 07.01.2013 (2013 - 01 - 07) 全文	1-4
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27.02.2020		国際調査報告の発送日 17.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 谷本 怜美 4T 7876 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003151

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/044060	A1	07.03.2019	CN	110325489	A	
				全文			
				TW	201912609	A	
JP	2000-95560	A	04.04.2000	(ファミリーなし)			
JP	2013-4946	A	07.01.2013	(ファミリーなし)			