



(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 I471876 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：102112474

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 09 日

(51)Int. Cl. : H01F1/20 (2006.01)

H01F17/04 (2006.01)

H01Q1/00 (2006.01)

H01F41/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/13 世界智慧財產權組織 PCT/JP2013/001638

(71)申請人：同和電子科技股份有限公司(日本) DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：碇和正 IKARI, KAZUMASA (JP)；後藤昌大 GOTOH, MASAHIRO (JP)；吉田貴行 YOSHIDA, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

CN 1933043B

審查人員：陳文傑

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 31 頁

(54)名稱

磁性零件、用於其之軟磁性金屬粉末及其製造方法

(57)摘要

本發明之使用有金屬磁性粉末之電感器或天線等磁性零件於 GHz 帶中之損耗即磁導率之複數成分較高。

本發明之使軟磁性金屬粉末成形而得之磁性零件可將 GHz 帶中之損耗係數抑制較低，該軟磁性金屬粉末係以鐵為主成分者，其特徵在於：平均粒徑為 300nm 以下，保磁力(Hc)為 16~119kA/m (200~1500(Oe))，飽和磁化強度為 $90\text{Am}^2/\text{kg}$ 以上，以 64MPa(20kN)將 1.0g 上述金屬粉末垂直加壓而形成成形體，利用四探針方式測定該成形體而得之體積電阻率為 $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

公告本

發明摘要

※ 申請案號：102112474

H01F 1/00 (2006.01)

※ 申請日：102/04/09

H01F 17/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

H01G 1/00 (2006.01)

H01F 41/00 (2006.01)

磁性零件、用於其之軟磁性金屬粉末及其製造方法

【中文】

本發明之使用有金屬磁性粉末之電感器或天線等磁性零件於 GHz 帶中之損耗即磁導率之複數成分較高。

本發明之使軟磁性金屬粉末成形而得之磁性零件可將 GHz 帶中之損耗係數抑制較低，該軟磁性金屬粉末係以鐵為主成分者，其特徵在於：平均粒徑為 300 nm 以下，保磁力(Hc)為 16~119 kA/m(200~1500(Oe))，飽和磁化強度為 90 Am²/kg 以上，以 64 MPa(20 kN)將 1.0 g 上述金屬粉末垂直加壓而形成成形體，利用四探針方式測定該成形體而得之體積電阻率為 $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

磁性零件、用於其之軟磁性金屬粉末及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種於高頻帶中使用之磁性零件、構成其之軟磁性金屬粉末及該軟磁性金屬粉末之製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，行動電話或筆記型個人電腦(PC，Personal Computer)、液晶電視等電子機器中所使用之信號不斷推動高頻化。目前 GHz 帶之信號亦已進入實用化，預測將來亦會利用超過 10 GHz 之頻帶。伴隨此種機器之高頻化，對於電子電路或其他被動元件等單個零件亦要求高頻區域中之性能提高。

【0003】 又，該等機器係以移動式使用為目的，而推動小型化及低電力消耗化。因此，對於單個零件要求高頻帶中之特性、低損耗化。然而，於構成機器之零件中，被動元件大多為特性基於材料之物性而決定，不易提高高頻帶中之特性。

【0004】 例如，電感器或天線等磁性零件係由介電係數及磁導率等物理特性決定製品特性。電感器為利用零件本體中流通之磁通量之零件。為獲得可於高頻帶中使用之電感器，必須開發不僅於高頻區域中保有磁導率、而且於高頻區域中損耗亦較小之磁性材料。

【0005】 又，於天線之情形時，隨著通信方式或技術之進步，逐漸必須搭載對應於複數個頻帶之天線。而且，期待電子機器內之天線之佔有面積儘可能地減小。已知，接收既定頻率時之天線長度為與磁

導率之實數部分與介電係數之實數部分之積之 $1/2$ 次方成反比的長度即可。即，為使天線長度變短，必須開發於所使用之頻域中磁導率較高之磁性材料。進而，天線方面損耗較小最為重要，因此必需的是於高頻區域中損耗較小之磁性體。

【0006】 目前，作為此種用於電感器或天線之磁性材料，使用以肥粒鐵所代表之磁性氧化鐵、鐵或該等之合金為中心之金屬磁性材料(以下稱作「習知之磁性材料」)。然而，有如下問題：於數 100 MHz 以上之高頻域中，因該等磁性材料所引起之損耗增大，因而無法較佳地使用。認為其原因在於：由於粒徑大於磁區尺寸，故而磁化反轉時伴隨磁壁之移動而產生較大之遲滯損耗，及由於粒徑為表皮尺寸以上，因此產生較大之渦流損耗。

【0007】 此種背景下，於專利文獻 1 中提出有奈米級之扁平粒子作為用於天線之金屬磁性粒子。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 專利文獻 1：日本專利特開 2010-103427 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0009】 高頻帶中於使用之磁性零件使用奈米級之磁性粒子，係欲降低遲滯損失。進而，欲藉由使磁性粒子為表皮尺寸以下而使渦流損耗亦降低。即，可認為奈米級之磁性粒子有可能可獲得高頻帶中之低損耗磁性零件。

【0010】 然而，使用有專利文獻 1 之金屬磁性粒子之磁性零件與

習知之磁性材料相比損耗較少，根據第 0104 段之記載，表示 1 GHz 中損耗之 $\tan\delta$ 值為 0.18，期待製成更低損耗之物質。

【0011】 因此，本發明之目的在於提供一種損耗足夠低之磁性零件、用於獲得其之奈米級軟磁性金屬粉末及其製造方法。
(解決問題之技術手段)

【0012】 上述課題可藉由使用由特定構成之軟磁性金屬粉末形成磁性零件而得到解決。

【0013】 更具體而言，該軟磁性金屬粉末係以鐵為主成分，且其特徵在於具有如下性質：
平均粒徑為 300 nm 以下，
保磁力(Hc)為 16~119 kA/m(200~1500 Oe)，
飽和磁化強度為 90 Am²/kg 以上，
於以 64 MPa(20 kN)垂直加壓之狀態下利用四探針方式測定上述軟磁性金屬粉末 1.0 g 而得之體積電阻率為 $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

【0014】 又，上述軟磁性金屬粉末進而形成芯/殼構造，且芯為鐵或鐵-鈷合金，殼為包含鐵、鈷、鋁、矽、稀土元素(包含 Y)、鎂中之至少一種之複合氧化物。

【0015】 又，上述軟磁性金屬粉末係上述鐵-鈷合金中之鐵-鈷比以原子比計為 $\text{Co}/\text{Fe} = 0.0 \sim 0.6$ 。

【0016】 又，上述軟磁性金屬粉末中包含鋁，其與 Fe 和 Co 之總和之原子比為 Al/Fe 與 Co 之總和之合計 = $0.01 \sim 0.30$ 。

【0017】 又，上述軟磁性金屬粉末之特徵在於：將上述軟磁性金屬粉末與環氧樹脂以 80:20 之質量比例混合並進

行加壓成形時，

將複磁導率之實數部分記作 μ' ，將虛數部分記作 μ'' ，將損耗係數記作 $\tan\delta(=\mu''/\mu')$ ，

於 1 GHz 之頻率中， $\mu' > 1.5$ 且 $\mu'' < 0.5$ ， $\tan\delta < 0.15$ ，且於 2 GHz 之頻率中， $\mu' > 1.5$ 且 $\mu'' < 1.5$ ， $\tan\delta < 0.5$ 。

【0018】 又，本發明提供一種使用有上述軟磁性金屬粉末之電感器及天線。

【0019】 又，本發明之軟磁性金屬粉末之製造方法的特徵在於具有：

前驅物形成步驟，其係一面將含有氧之氣體吹入至包含鐵離子之溶液中，一面添加鋁、矽、稀土元素(包含 Y)、鎂中之至少一種之水溶液，形成包含鋁、矽、稀土元素(包含 Y)、鎂中之至少一種之前驅物；

前驅物還原步驟，其係使上述前驅物還原而製成金屬粉末；及

緩氧化步驟，其係進而使氧作用於上述前驅物還原步驟中所獲得之上述金屬粉末而於上述金屬粉末表面形成氧化膜。

【0020】 又，上述製造方法中，其特徵在於：上述包含鐵離子之溶液為鐵化合物與鈷化合物之水溶液。

【0021】 又，上述製造方法中，上述前驅物形成步驟中所獲得之上述前驅物的特徵在於：其藉由粉末 X 射線繞射法顯示尖晶石型結晶構造。

【0022】 又，上述製造方法中，上述前驅物還原步驟之特徵在於：將上述前驅物於 $250^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 之溫度下曝露於還原性氣體中。

【0023】 又，上述製造方法中，上述緩氧化步驟之特徵在於其係如下步驟：將上述金屬粉末於 $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之溫度下曝露於使惰性氣體

中含有氧的氣體中。

(對照先前技術之功效)

【0024】 根據本發明之軟磁性金屬粉末，可獲得低損耗之磁性零件，其於 1 GHz 下之磁導率之實數部分即 μ' 為 1.5 以上，且損耗係數為 0.15 以下。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖 1 係例示本發明之磁性零件即天線之構成的圖。

圖 2 係例示本發明之磁性零件即線圈零件之構成的圖。

圖 3 係本發明之軟磁性粉末之 TEM 照片。

圖 4 係本發明之軟磁性粉末之 TEM 照片。

【實施方式】

【0026】 以下，對本發明之磁性零件、用於其之軟磁性金屬粉末及其製造方法進行說明。然而，本實施形態係例示本發明之一實施形態，可於不脫離本發明之主旨之範圍內變更以下內容。

【0027】 本發明之磁性零件係由將本發明之軟磁性金屬粉末壓縮成形而成之成形體所構成。尤其，作為磁性零件，例示天線與線圈零件。

【0028】 圖 1 係表示使用有高頻用磁性材料之天線之一例的圖。圖示之天線 10 具有如下構造：於導體板 1 上配置放射板 4，於放射板 4 上為饋電而具備饋電點 2 與短路板 3，於導體板 1 與放射板 4 之間夾持有軟磁性金屬粉末之成形體 5。藉由具備此種構造，可實現波長縮短，可實現天線 10 之小型化。

【0029】 圖 2 係表示使用高頻用磁性材料所構成之線圈零件之一

例的圖。圖示之線圈零件 12 具備電極 6、凸緣 7、卷線 8、及卷芯 9 而構成。軟磁性金屬粉末之成形體即卷芯 9 為細長之柱狀長方體，且長方體之短軸方向之截面具有長方形截面。凸緣 7 具有大於卷芯 9 之長方形截面之長方形截面，於卷芯 9 之長軸方向上具有厚度較薄之長方體構造。凸緣 7 亦可由軟磁性金屬粉末之成形體形成。

【0030】 繼而，對本發明之軟磁性金屬粉末進行詳細說明。

【0031】

<軟磁性金屬粉末之組成>

本發明之軟磁性金屬粉末係於 Fe(鐵)或 Fe 與 Co(鈷)中包含 Al(鋁)、Si(矽)、稀土元素(包含 Y(釔))、Mg(鎂)中之至少一種(以下稱作「Al 等」)。

【0032】 關於 Al 等之含量，設為 Al 等之含量相對於 Fe 與 Co 之總和為 20 at% 以下之範圍。於進行還原處理前之前驅物之狀態下，於 Fe 或 Fe 與 Co 中固溶 Al 等，繼而藉由將該前驅物進行還原而製成金屬粉末。經還原之金屬粉末於粒子之內部存在大量易被還原之 Fe、Co，於粒子之表面存在大量未被還原之氧化鋁等。

【0033】 其後，藉由使金屬粉末之表面氧化而形成包含 Al 等之絕緣膜。藉此，構成金屬粉末之粒子之電阻變高，於製成磁性零件時，可改善基於渦流損耗等之損耗。又，藉由增多所含有之 Al 量，可於表層形成含有大量 Al 之氧化膜，由於粒子之電阻變高故而可降低渦流損耗， $\tan\delta$ 變小。再者，有時於表面不僅殘留 Al 等，亦殘留 Fe 或 Fe 與 Co。

【0034】 於包含 Co 之情形時，關於 Co 含量，以原子比率計以 Co 相對於 Fe 之比率(以下稱作「Co/Fe 原子比」)計含有 0~60 at%。

更佳為 Co/Fe 原子比為 5~55 at%，進而較佳為 10~50 at%。於此種範圍內，軟磁性金屬粉末飽和磁化強度較高，且容易獲得穩定之磁特性。

【0035】 又，Al 等亦具有防燒結效果，抑制熱處理時因燒結而引起之粒子粗大化。本說明書中，將 Al 等視為「防燒結元素」之一。但是，Al 等為非磁性成分，若過多地含有則稀釋磁特性，因此欠佳。Al 等相對於 Fe 與 Co 之總和之含量較理想為 1 at%~20 at%，更佳為 3 at%~18 at%，進而較佳為 5 at%~15 at%。

【0036】

<製法>

本發明之軟磁性金屬粉末之製法包含：形成前驅物之前驅物形成步驟，及使所獲得之前驅物還原而製成軟磁性金屬粉末之前驅物還原步驟。又，亦可於前驅物還原步驟後追加為使操作容易而於軟磁性金屬粉末之表面稍稍形成氧化膜的緩氧化步驟。前驅物形成步驟為濕式之步驟，前驅物還原步驟及緩氧化步驟為乾式之步驟。

【0037】 前驅物形成步驟係如下步驟：藉由於包含成為原材料元素之水溶液中進行氧化，而進行氧化反應，其結果獲得由原材料成為元素而成之粒子(前驅物)。

【0038】 前驅物還原步驟係指：藉由使前驅物還原，而將因前驅物形成步驟而含有之氧去除，獲得由原材料成為元素而成之軟磁性金屬粉末之步驟。緩氧化步驟係於所獲得之軟磁性金屬粉末之表面形成少許氧化膜之步驟。奈米級之(軟磁性)金屬粉末活性較高，於常溫下亦容易氧化。若於表面形成氧化膜，則於空氣中亦可穩定地存在。以下，詳細敘述各個步驟。

【0039】

<前驅物形成步驟>

前驅物形成步驟中，可較佳地使用水溶性之鐵化合物作為原料。作為水溶性之鐵化合物，較佳可使用硫酸鐵、硝酸鐵、氯化鐵等，進而較佳可使用硫酸鐵。反應係藉由如下方式進行：對鐵化合物之水溶液通含有氧之氣體或添加過氧化氫等氧化劑之水溶液，藉此形成鐵之氧化物。

【0040】 氧化反應於共存有二價鐵(Fe^{2+})與三價鐵(Fe^{3+})之環境中進行反應即可。藉由使價數不同之鐵共存，容易形成核，可獲得適當大小之粒子。此處，二價鐵與三價鐵之存在比例對於控制最終之前驅物之粒子尺寸較為重要， Fe^{2+}/Fe^{3+} 以莫耳比計可為 1~300 之範圍內，較佳為 10~150 之範圍內，進而較佳為 15~100 之範圍內。

【0041】 若 Fe^{2+}/Fe^{3+} 超過 300，則粒度分佈變差，因此欠佳。又，若 Fe^{2+}/Fe^{3+} 之比例變大，則核之數量變少而粒子數變少，因此粒子尺寸變大。相反地，若 Fe^{2+}/Fe^{3+} 之比例變小，則核之數量變多而粒子數變多，因此粒子尺寸變小。3 價鐵可添加 3 價之鐵化合物，亦可使 2 價鐵氧化而生成。

【0042】 作為原材料，亦可於鐵中添加鈷。作為鈷原料，可使用水溶性之鈷化合物。因要以濕式進行反應。作為水溶性之鈷，較佳可使用硫酸鈷、硝酸鈷、氯化鈷等，進而較佳可使用硫酸鈷。

【0043】 鈷之添加較佳為於形成核之前添加，更佳為可與鐵原料同時添加。再者，亦可於氧化反應結束後添加而使其黏附。

【0044】 用於使核成長之氧化較佳為於水溶液中吹入空氣或氧。其原因在於：可容易地調整流量或流速，即便製造裝置大型化亦可藉由增設吹出口而使溶液中均勻地發生氧化反應。再者，亦可利用

添加氧化劑之方法使其氧化。

【0045】 除鐵或鐵與鈷以外，亦可於原材料中添加鋁、矽、稀土元素(包含 Y)、鎂等元素。該等元素亦使用水溶性之化合物為較佳。該等元素可於將鐵或鐵與鈷添加至反應容器中之後進行添加，可於氧化反應途中添加而使其固溶於前驅物中，亦可於氧化反應結束後添加而使其黏附。又，作為添加方法，可一次性添加，亦可連續添加。

【0046】

<前驅物還原步驟>

將以上述方式經過濕式之步驟所獲得之前驅物以乾式步驟繼續進行處理。前驅物還原步驟中，藉由將該前驅物於 $250^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 之溫度下曝露於一氧化碳、乙炔、氰氣等還原氣體中而進行加熱還原處理。此時，亦可進行多段還原。所謂多段還原，係指一邊改變溫度一邊進行複數次將被處理體於既定溫度中保持既定時間之還原處理。可藉由適當控制所保持之溫度與時間而控制所製成之金屬磁性粉末之特性。作為該還原處理之環境，使用於還原性氣體中添加有水蒸氣者亦較佳。

【0047】

<緩氧化步驟>

加熱還原後所獲得者為合金磁性粒子粉末，若直接於大氣中進行處理則有急速氧化之虞，因此藉由接下來之緩氧化步驟形成氧化物層。所謂緩氧化步驟，係指：一邊於惰性氣體中緩慢地增加氧化性氣體量，一邊於 $20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行既定時間之處理，藉此於粒子表面製成氧化物層之步驟。實際上，較佳為將還原結束後之粉體冷卻至進行該緩氧化步驟之溫度而以該溫度進行緩氧化，可於該溫度下利用弱氧化性氣體於該粒子表面形成氧化物層而進行穩定化處理。再者，

於該步驟中，亦可使用於緩氧化處理之弱氧化性氣體中添加有水蒸氣者，可藉由添加水蒸氣而形成更加緻密之膜，因此較佳。

【0048】 利用以下所示之方法對以此方式所獲得之緩氧化步驟後之軟磁性金屬粉末研究粉體特性及組成。

【0049】

<平均粒徑>

平均粒徑係使用穿透式電子顯微鏡(日本電子股份有限公司製造之 JEM-100 CXMark-II 型)以 100 kV 之加速電壓、明視野觀察金屬磁性粉末而獲得之像，將該像進行(例如，以倍率 58000 倍)照片拍攝並(例如，將縱橫之倍率設為 9 倍)放大，自複數張照片隨機選擇 300 個單分散之粒子並對各個粒子測定粒徑，根據其平均值而求出。

【0050】

<BET 比表面積>

布厄特 (BET， Brunauer-Emmett-Teller) 比表面積係使用 YUASA-IONICS 股份有限公司製造之 4 SORB US 利用 BET 法求出。

【0051】

<軟磁性金屬粉末之磁特性及耐候性之評價>

作為所獲得之軟磁性金屬粉末之磁特性(塊體特性)，使用東英工業股份有限公司製造之振動樣品磁強計 (VSM， vibrating sample magnetometer) 裝置 (VSM-7P)，以外部磁場 10 kOe (795.8 kA/m) 測定保磁力 H_c (Oe 及 kA/m)、飽和磁化強度 σ_s (Am^2/kg)、及角形比 SQ。又，作為評價軟磁性金屬粉末之耐候性之指標 ($\Delta \sigma_s$)，將軟磁性金屬粉末於設定溫度 $60^\circ C$ 、相對濕度 90% 之恆溫恆濕容器內保持 1 週，測定於該恆溫恆濕下保持前與後之飽和磁化強度 σ_s ，按照(保存前 σ_s - 保存後

σ_s)/保存前 $\sigma_s \times 100(\%)$ 求出。

【0052】

<軟磁性金屬粉末粒子之組成分析>

軟磁性金屬粉末粒子之組成係藉由進行包含金屬磁性相與氧化膜之粒子整體之質量分析而求出。Co、Al、Y、Mg、Si 之定量係使用 Nippon Jarrell-Ash 股份有限公司製造之高頻感應電漿發光分析裝置感應耦合電漿(ICP，Inductively Coupled Plasma)(IRIS/AP)。又，Fe 之定量係使用平沼產業股份有限公司製造之平沼自動滴定裝置(COMTIME-980)。又，氧之定量係使用 LECO Corporation 製造之 NITROGEN/OXYGEN DETERMETER(TC-436 型)進行。由於該等定量結果係以質量%之形式給予，故而藉由變換為適當原子%(at%)而求出 Co/Fe 原子比、Al/(Fe + Co)原子比。

【0053】

<軟磁性金屬粉末之體積電阻率之測定>

軟磁性金屬粉末之體積電阻率之測定係藉由：使用 Mitsubishi Chemical Analytech 股份有限公司製造之粉體電阻測定單元(MCP-PD51)與 Mitsubishi Chemical Analytech 股份有限公司製造之低電阻粉體測定系統軟體(MCP-PDLGPWIN)，於以 64 MPa(20 kN)垂直加壓之狀態下，利用四探針方式對 1.0 g 粉末進行測定而求出。

【0054】

<軟磁性金屬粉末之成形體之製成>

所獲得之軟磁性金屬粉末係與樹脂一併進行混練而製成成形體。作為此時所使用之樹脂，可使用公知之熱硬化性樹脂中之任一者。作為熱硬化性樹脂，可自酚樹脂、環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、異氰酸

酯化合物、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、矽氧烷樹脂等中選擇。作為環氧樹脂，可使用單環氧化合物、多元環氧化合物中之任一者或該等之混合物。

【0055】 此處，作為單環氧化合物，可列舉：丁基縮水甘油醚、己基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、對第三丁基苯基縮水甘油醚、環氧乙烷、環氧丙烷、對二甲苯基縮水甘油醚、乙酸縮水甘油酯、丁酸縮水甘油酯、己酸縮水甘油酯、苯甲酸縮水甘油酯等。

【0056】 作為多元環氧化合物，例如可例示：將雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、雙酚 S、四甲基雙酚 A、四甲基雙酚 F、四甲基雙酚 AD、四甲基雙酚 S、四溴雙酚 A、四氯雙酚 A、四氟雙酚 A 等雙酚類縮水甘油基化而得之雙酚型環氧樹脂；將聯苯酚、二羥基萘、9,9-雙(4-羥基苯基)茀等其他二酚類縮水甘油基化而得之環氧樹脂；將 1,1,1-三(4-羥基苯基)甲烷、4,4-(1-(4-(1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基)苯基)亞乙基)雙酚等三酚類縮水甘油基化而得之環氧樹脂；將 1,1,2,2,-四(4-羥基苯基)乙烷等四酚類縮水甘油基化而得之環氧樹脂；將苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆、溴化酚酚醛清漆、溴化雙酚 A 酚醛清漆等酚醛清漆類縮水甘油基化而得之酚醛清漆型環氧樹脂等；將多酚類縮水甘油基化而得之環氧樹脂、將甘油或聚乙二醇等多元醇縮水甘油基化而得之脂肪族醚型環氧樹脂；將對羥基苯甲酸、 β -羥基萘甲酸等羥基羧酸縮水甘油基化而得之醚酯型環氧樹脂；將酞酸、對苯二甲酸等聚羧酸縮水甘油基化而得之酯型環氧樹脂；4,4-二胺基二苯甲烷或間胺基苯酚等胺化合物之縮水甘油基化物或三縮水甘油基異氰尿酸酯等胺型環氧樹脂等縮水甘油基型環氧樹脂；及 3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環

氧環己烷羧酸酯等脂環族環氧化物等。

【0057】 上述環氧樹脂中，就提高貯存穩定性之觀點而言，較佳為多元環氧化合物。多元環氧化合物中，縮水甘油基型環氧樹脂由於生產性壓倒性地高，故而較佳，更佳為，由於硬化物之接著性或耐熱性優異，故而較佳為設為將多酚類縮水甘油基化而得之環氧樹脂。進一步較佳為雙酚型環氧樹脂，尤其為可將雙酚 A 縮水甘油基化而得之環氧樹脂與將雙酚 F 縮水甘油基化而得之環氧樹脂。

【0058】 又，作為樹脂之形態，較佳為呈液狀。再者，就將組成物保持為固形之意義而言，環氧當量較佳為 300 以上。

【0059】 軟磁性金屬粉末與環氧樹脂之混合比例若以金屬/樹脂表示，則以質量比計較佳為 30/70~99/1，更佳為 50/50~95/5，進而較佳為 70/30~90/10。其原因在於：若樹脂過少則無法成為成形體，若過多則無法獲得所需之磁特性。

【0060】 本發明之軟磁性金屬粉末可藉由壓縮成形而製成任意形狀。供給作為實用者係成為如圖 1 及圖 2 所例示之形狀。然而，以下之實施例中，成形為環狀並評價作為磁性零件之特性。

【0061】 以 80:20 之重量比例稱量軟磁性金屬粉末與環氧樹脂，使用 EME 股份有限公司製造之真空攪拌消泡混合器(V-mini300)，使軟磁性金屬粉末分散於環氧樹脂中而製成膏狀。將該膏於加熱板上於 60°C 下乾燥 2 小時，獲得軟磁性金屬粉末-樹脂之複合體。將該複合體進行解粒而製作複合體之粉末，將 0.2 g 該複合體粉末放入至環狀之容器內，利用手壓機施加 1 t 之負重，藉此獲得外徑 7 mm、內徑 3 mm 之環形成形體。

【0062】

<軟磁性金屬粉末-樹脂之複合體之高頻特性評價>

作為所獲得之軟磁性金屬粉末-樹脂複合體之成形體之高頻特性，使用 Agilent Technology 股份有限公司製造之 Network Analyzer(E8362C)與關東電子應用開發股份有限公司製造之同軸型 S 參數法 Sampleholder Kit(製品型號：CSH2-APC7，試樣尺寸： $\phi 7.0\text{ mm}$ - $\phi 3.04\text{ mm} \times 5\text{ mm}$)，測定 0.5~3 GHz 中之磁導率之實數部分(μ')、磁導率之虛數部分(μ'')、及表示損耗係數之 $\tan\delta$ 。

[實施例]

【0063】

[實施例 1]

以如下方式進行前驅物形成步驟。於 5000 mL 燒杯中加入 3000 mL 之純水與 100 ml 之 12 mol/L 之氫氧化鈉，一邊利用調溫機維持於 40°C 一邊進行攪拌。於此中添加 900 mL 溶液，該溶液係將 2 mol/L 之硫酸鐵(特級試劑)溶液與 1 mol/L 之硫酸亞鐵(特級試劑)水溶液以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 20$ 之混合比例混合而成。

【0064】 其後，升溫至 90°C，進而以 200 mL/min 通空氣而持續進行 40 分鐘氧化。將空氣改換為氮氣後熟化 10 分鐘，其後添加 80 ml 之 0.3 mol/L 之硫酸鋁(特級試劑)，以 200 mL/min 通空氣而持續進行 50 分鐘氧化，結束氧化。以此方式，獲得於 Fe 中固溶有 Al 之前驅物之粒子。藉由常法將該前驅物過濾、水洗後，於 110°C 下進行乾燥，獲得前驅物之乾燥固形物(亦稱作前驅物粉末)。

【0065】 繼而進行前驅物還原步驟。將該於 Fe 中固溶有 Al 之前驅物粉末投入至可通氣之鏟斗內，將該鏟斗裝入至貫通型還原爐內，通氫氣，於 500°C 下實施 60 分鐘還原處理。還原處理結束後，獲得金

屬鐵之粉末(軟磁性金屬粉末)。

【0066】 其後，為轉移至緩氧化步驟，將爐內環境自氫氣變換為氮氣，於流通氮氣之狀態下以降溫速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 使爐內溫度降低至 80°C 。於緩氧化步驟中，氧化膜形成初期階段為使金屬鐵之粉末不急速氧化，而於爐內添加以空氣量相對於 N_2 為 $1/125$ 之混合比例混合而成的氣體，於氧/氮之混合環境中形成氧化膜，緩慢地增加空氣之供給量，藉此使環境中之氧濃度上升。

【0067】 最終所供給之空氣之流量設為相對於 N_2 為 $1/25$ 之添加量。此時，導入至爐內之氣體之總量係藉由調整氮氣之流量而保持為大致一定。該緩氧化處理係於維持為大致 80°C 之環境下實施。

【0068】 以此方式獲得最終之軟磁性金屬粉末(具有表面氧化膜者)。將所獲得之軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3 中。又，關於組成及前驅物還原步驟及緩氧化步驟之條件，亦包括其他實施例在內示於表 1 中。

【0069】

[實施例 2]

於 5000 mL 燒杯中加入 3000 mL 之純水與 100 ml 之 12 mol/L 之氫氧化鈉，一邊利用調溫機維持於 40°C 一邊進行攪拌。於此中添加 900 mL 之將 1 mol/L 之硫酸亞鐵(特級試劑)水溶液與 1 mol/L 之硫酸鈷(特級試劑)溶液以 $4:1$ 之混合比例混合而成的溶液，進而同時添加 $(\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{2+})/\text{Fe}^{3+} = 20$ 之量之 2 mol/L 之硫酸鐵(特級試劑)溶液。之後，藉由重複與實施例 1 相同之程序，獲得軟磁性金屬粉末(具有 Fe 之一部分被置換為 Co 之表面氧化膜者)。將所獲得之軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3

(03年10月3日修正替換頁)

中。

【0070】

[實施例 3]

於實施例 2 中，將 1 mol/L 之硫酸亞鐵(特級試劑)水溶液與 1 mol/L 之硫酸鈷(特級試劑)溶液之混合比例變更為 8 : 5，除此以外，重複與實施例 2 相同之程序。將所獲得之軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3 中。

【0071】 此處，對實施例 1~3 進行研究。與不含 Co 之實施例 1 進行比較，結果含有 Co 之實施例 2 及 3 之 μ' 變高。認為，藉由含有 Co 而製成 FeCo 合金，磁矩增加而飽和磁化強度變高，藉此磁導率增加。即，若含有 Co，則有 μ' 增加之效果。

【0072】 又，通常，若 μ' 上升則共振頻率向低頻率側移動， $\tan\delta$ 有變差(變大)之傾向，但本實施例中結果為，即便增加 Co 量而使 μ' 增加 $\tan\delta$ 亦未變差(未變大)。作為其理由，可認為，藉由含有 Co 而可形成更加緻密之氧化膜，因此粉體之體積電阻率上升，可降低渦流損耗。即，可知，藉由含有 Co，有不使 $\tan\delta$ 變差(變大)而改善 μ' 之效果。

【0073】

[實施例 4]

於實施例 2 中，將用以形成核晶之 Fe^{3+} 之量變更為 $(\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{2+})/\text{Fe}^{3+} = 33$ ，進而將於氧化反應途中添加之 0.3 mol/L 之硫酸鋁(特級試劑)之量變更為 45 ml，除此以外，重複與實施例 2 相同之程序。將所獲得之軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3 中。

【0074】

[實施例 5~8]

關於實施例 5~8，於實施例 4 中將硫酸鋁變更為表 1 所記載之量，除此以外，重複與實施例 4 相同之程序。將所獲得之軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3 中。

【0075】 此處，對實施例 4~8 進行研究。可知，藉由增加所含有之 Al 量，有 $\tan\delta$ 減小之效果。本發明中，若將包含有 Fe、Co、Al 之前驅物進行還原，則易被還原之 Fe、Co 存在於粒子之內部，難被還原之氧化鋁存在於粒子之表面，因此於粒子表面形成包含有 Al 之氧化膜。因此，認為，若增加所含有之 Al 量，則於粒子表面形成包含更多氧化鋁之氧化膜，因此粒子之體積電阻率變高，渦流損耗降低， $\tan\delta$ 變小。

【0076】 又，將實施例 7 中所獲得之粉末之穿透式電子顯微鏡(TEM，Transmission Electron Microscope)照片示於圖 3 中。該 TEM 圖像係施加 100 kV 之加速電壓所拍攝到者，以芯之部分看來較黑之方式調整對比度。其結果，於作為經確認之例而表示之圖 3 中，於大致球狀之粒子之中心部有顯得較暗之球狀部分，其周圍顯現較薄且看起來大致透明之部分。如該照片所示，本發明中所獲得之軟磁性金屬粉末係由以金屬所形成之芯部分與以氧化膜所形成之殼部分形成。

【0077】 芯/殼粒子之組成分析可列舉例如 ICP 發光分析、化學分析電子能譜術(ESCA，Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)、穿透式電子顯微鏡-能量色散 X 射線分析(TEM-EDX，Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray analysis)、X 射線光電子光譜法(XPS，X-ray photoelectron spectroscopy)、二級離子質譜分析

(SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry)等方法。尤其，根據 ESCA 可確認自粒子表面朝深度方向之組成之變化，可判別由金屬所形成之芯部分與由氧化物所形成之殼部分。又，根據 TEM-EDX，將射束聚集於粒子照射能量色散 X 射線(EDX, Energy Dispersive X-ray)進行半定量，藉此可確認粒子之大體之組成，可判別由金屬所形成之芯部分與由氧化物所形成之殼部分(例如，參照日本專利特開 2006-128535 號第 [0078]段等)。

【0078】

[實施例 9~10]

關於實施例 9~10，於實施例 8 中將還原溫度變更為表 1 所記載之溫度，除此以外，重複與實施例 8 相同之程序。將所獲得之軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3 中。

【0079】 此處，可知，實施例 7、9、10 前驅物之還原溫度不同，還原溫度越高之實施例 μ' 之值越高。認為其理由在於：藉由提高還原溫度，促進了還原或 Fe、Co 之合金化。

【0080】

[實施例 11]

於實施例 2 中，將貫通型還原爐內之利用氫氣之還原溫度變更為 600°C，除此以外，重複與實施例 2 相同之程序。將所獲得之軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3 中。

【0081】

[實施例 12]

103年0月3日修正替換頁

於實施例 11 中，將用以形成核晶之 Fe^{3+} 之量變更為 $(\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{2+})/\text{Fe}^{3+} = 85$ ，除此以外，重複與實施例 11 相同之程序。將所獲得之軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3 中，將所獲得之粉末之 TEM 照片示於圖 4 中。根據該照片亦可知，本發明中所獲得之軟磁性金屬粉末係由以金屬所形成之芯部分與以氧化膜所形成之殼部分形成。

【0082】

[比較例 1]

作為比較例 1 之軟磁性金屬粉末，使用市售之 Mn-Zn 系肥粒鐵粉末。將該軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3 中。

【0083】

[比較例 2]

作為比較例 2 之軟磁性金屬粉末，使用市售之 Fe-Cr-Si 粉末。將該軟磁性金屬粉末之諸物性與塊體特性示於表 2 中，將使用有其之成形體之高頻特性示於表 3 中。

【0084】 [表 1]

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (原子比)	強磁性金屬種類 鈷			非磁性成分 添加物			還原條件			穩定化(緩氧化)條件			
	種類	Co/Fe 比 (原子比)	濃度 mol/L	添加量 ml	添加方法	還原溫度 °C	還原時間 分鐘	還原類 種	溫度 °C	初期氧 存在比例	最終氧 存在比例		
實施例 1	20	無	Al	0.3	80	摻雜	500	60	氫氣	80	1/125	1/25	
實施例 2	20	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	80	摻雜	500	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 3	20	硫酸鈷	8/5	Al	0.3	80	摻雜	500	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 4	33	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	45	摻雜	500	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 5	33	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	80	摻雜	500	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 6	33	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	150	摻雜	500	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 7	33	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	220	摻雜	500	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 8	33	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	290	摻雜	500	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 9	33	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	290	摻雜	400	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 10	33	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	290	摻雜	600	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 11	20	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	80	摻雜	600	60	氫氣	80	1/125	1/25
實施例 12	85	硫酸鈷	1/4	Al	0.3	80	摻雜	600	60	氫氣	80	1/125	1/25

【0085】 [表 2]

	組成		粒徑 (nm)	塊體特性						體積電阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$
	Co/Fe(at%)	Al/(Fe+Co)(at%)		BET	TAP	Hc	σ_S	SQ	b.SFD	
實施例 1	0.00	4.15	45.3	21.7	1.17	457	137	0.22	3.62	8.5
實施例 2	19.63	5.45	42.1	29.4	1.28	487	179	0.24	3.88	9.1
實施例 3	49.24	5.15	44.3	31.5	1.35	533	176	0.25	3.77	9.2
實施例 4	20.43	3.64	59.1	21.5	1.26	450	189	0.18	4.10	7.6
實施例 5	19.82	6.02	59.9	28.1	1.31	397	183	0.15	5.13	4.9
實施例 6	20.97	10.19	58.9	38.3	1.18	427	164	0.18	4.66	4.9
實施例 7	20.48	13.01	58.2	41.0	1.10	474	148	0.21	4.23	4.8
實施例 8	19.10	17.08	59.5	43.1	1.07	514	132	0.25	3.59	4.9
實施例 9	20.48	13.01	68.4	34.5	1.16	718	98	0.30	3.53	4.3
實施例 10	20.48	13.01	60.5	35.8	1.16	413	171	0.16	5.01	4.0
實施例 11	19.63	5.45	44.6	23.0	1.27	490	182	0.24	3.85	5.8
實施例 12	20.17	5.90	212.6	27.1	1.56	288	185	0.08	12.21	5.9
比較例 1	-	-	5000.0	0.5	2.85	24	85	0.02	39.56	0.4
比較例 2	-	-	10000.0	0.1	4.02	16	167	0.01	79.88	0.9

【0086】[表 3]

	磁性粉末之比率		樹脂之比率		1.0 GHz		2.0 GHz		3.0 GHz		
	wt%	wt%	μ'	μ''	tanδ	μ'	μ''	tanδ	μ'	μ''	tanδ
實施例 1	80	20	2.65	0.169	0.064	2.51	0.690	0.275	2.12	0.777	0.366
實施例 2	80	20	3.47	0.301	0.087	3.17	1.025	0.323	2.63	1.112	0.424
實施例 3	80	20	3.33	0.213	0.064	3.27	0.795	0.243	2.83	1.002	0.354
實施例 4	80	20	3.57	0.405	0.114	2.95	1.243	0.421	2.30	1.038	0.451
實施例 5	80	20	3.61	0.436	0.121	2.95	1.367	0.463	2.20	1.088	0.494
實施例 6	80	20	2.99	0.228	0.076	2.77	0.979	0.354	2.10	0.943	0.449
實施例 7	80	20	2.42	0.119	0.049	2.44	0.552	0.226	2.00	0.708	0.354
實施例 8	80	20	2.05	0.089	0.043	2.10	0.314	0.150	1.86	0.477	0.256
實施例 9	80	20	1.60	0.024	0.015	1.61	0.038	0.024	1.64	0.069	0.042
實施例 10	80	20	3.39	0.378	0.112	2.77	1.265	0.456	2.03	1.045	0.515
實施例 11	80	20	3.68	0.412	0.112	3.18	1.156	0.363	2.62	1.166	0.445
實施例 12	80	20	3.09	0.336	0.109	2.89	0.526	0.182	2.81	0.619	0.221
比較例 1	80	20	3.56	2.122	0.596	2.24	2.087	0.933	1.56	1.779	1.139
比較例 2	80	20	4.17	1.792	0.430	3.24	1.890	0.583	2.68	1.893	0.706

10年10月9日修正替換頁

(產業上之可利用性)

【0087】 本發明之軟磁性金屬粉末不僅可用於電感器、天線，亦可用於磁頭、磁記錄媒體之下層材料、電磁鐵之鐵心、變壓器芯、天線、電磁屏蔽材、電波吸收體等軟磁性用途。

【符號說明】**【0088】**

- 1 導體板
- 2 餋電點
- 3 短路板
- 4 放射板
- 5 成形體
- 6 電極
- 7 凸緣
- 8 卷線
- 9 卷芯
- 10 天線
- 11 線圈
- 12 線圈零件

申請專利範圍

1. 一種軟磁性金屬粉末，其係以鐵為主成分者，且
平均粒徑為 300 nm 以下，
保磁力(Hc)為 16~119 kA/m(200~1500 Oe)，
飽和磁化強度為 90 Am²/kg 以上，
於以 64 MPa(20 kN)垂直加壓之狀態下利用四探針方式測定 1.0 g 之
上述軟磁性金屬粉末而得之體積電阻率為 $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。
2. 如申請專利範圍第 1 項之軟磁性金屬粉末，其中，上述軟磁性金屬
粉末形成有芯/殼構造，芯為鐵或鐵-鈷合金，殼為包含鐵、鈷、鋁、
矽、稀土元素(包含 Y)、鎂中之至少一種之複合氧化物。
3. 如申請專利範圍第 2 項之軟磁性金屬粉末，其中，上述鐵-鈷合金中
之鐵-鈷比以原子比計為 $\text{Co}/\text{Fe} = 0.0 \sim 0.6$ 。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之軟磁性金屬粉末，其中，上
述軟磁性金屬粉末中含有鋁，其與 Fe 和 Co 之總和之原子比為 Al/Fe
與 Co 之總和之合計 = $0.01 \sim 0.30$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之軟磁性金屬粉末，其中，
將上述軟磁性金屬粉末與環氧樹脂以 80:20 之質量比例混合並進行
加壓成形時，
將複磁導率之實數部分記作 μ' ，將虛數部分記作 μ'' ，將損耗係數記
作 $\tan\delta (= \mu''/\mu')$ ，
於 1 GHz 之頻率中 $\mu' > 1.5$ 且 $\mu'' < 0.5$ ， $\tan\delta < 0.15$ ，且於 2 GHz 之
頻率中 $\mu' > 1.5$ 且 $\mu'' < 1.5$ ， $\tan\delta < 0.5$ 。
6. 一種軟磁性金屬粉末，其係以鐵為主成分且含有鋁(Al)及鈷(Co)者；
其與 Fe 和 Co 之總和之原子比為 Al/Fe 與 Co 之總和之合計 = 0.01

~0.30；

平均粒徑為 300 nm 以下；

保磁力(Hc)為 16~119 kA/m(200~1500 Oe)；

飽和磁化強度為 90 Am²/kg 以上；

於以 64 MPa(20 kN)垂直加壓之狀態下利用四探針方式測定 1.0 g 之上述軟磁性金屬粉末而得之體積電阻率為 $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上；

將上述軟磁性金屬粉末與環氧樹脂以 80:20 之質量比例混合並進行加壓成形時，

將複磁導率之實數部分記作 μ' ，將虛數部分記作 μ'' ，將損耗係數記作 $\tan\delta (= \mu''/\mu')$ ，

於 1 GHz 之頻率中 $\mu' > 1.5$ 且 $\mu'' < 0.5$ ， $\tan\delta < 0.15$ ，且於 2 GHz 之頻率中 $\mu' > 1.5$ 且 $\mu'' < 1.5$ ， $\tan\delta < 0.5$ 。

7. 一種電感器，其係使用申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之軟磁性金屬粉末而形成。

8. 一種天線，其係使用申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之軟磁性金屬粉末而形成。

9. 一種軟磁性金屬粉末之製造方法，其具有：

前驅物形成步驟，其係一面將含有氧之氣體吹入至包含鐵離子之溶液中，一面添加鋁、矽、稀土元素(包含 Y)、鎂中之至少一種之水溶液，形成包含鋁、矽、稀土元素(包含 Y)、鎂中之至少一種之前驅物；

前驅物還原步驟，其係使上述前驅物還原而製成金屬粉末；及緩氧化步驟，其係進而使氧作用於在上述前驅物還原步驟中所獲得之上述金屬粉末而於上述金屬粉末表面形成氧化膜。

10. 如申請專利範圍第 9 項之軟磁性金屬粉末之製造方法，其中，上述包含鐵離子之溶液為鐵化合物與鈷化合物之水溶液。
11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之軟磁性金屬粉末之製造方法，其中，於上述前驅物形成步驟中獲得之上述前驅物藉由粉末 X 射線繞射法顯示尖晶石型結晶構造。
12. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之軟磁性金屬粉末之製造方法，其中，上述前驅物還原步驟係將上述前驅物於 250°C ~ 650°C 之溫度下曝露於還原性氣體中。
13. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之軟磁性金屬粉末之製造方法，其中，上述緩氧化步驟係將上述金屬粉末於 20°C ~ 150°C 之溫度下曝露於在惰性氣體中含有氧之氣體的步驟。

圖式

圖 1

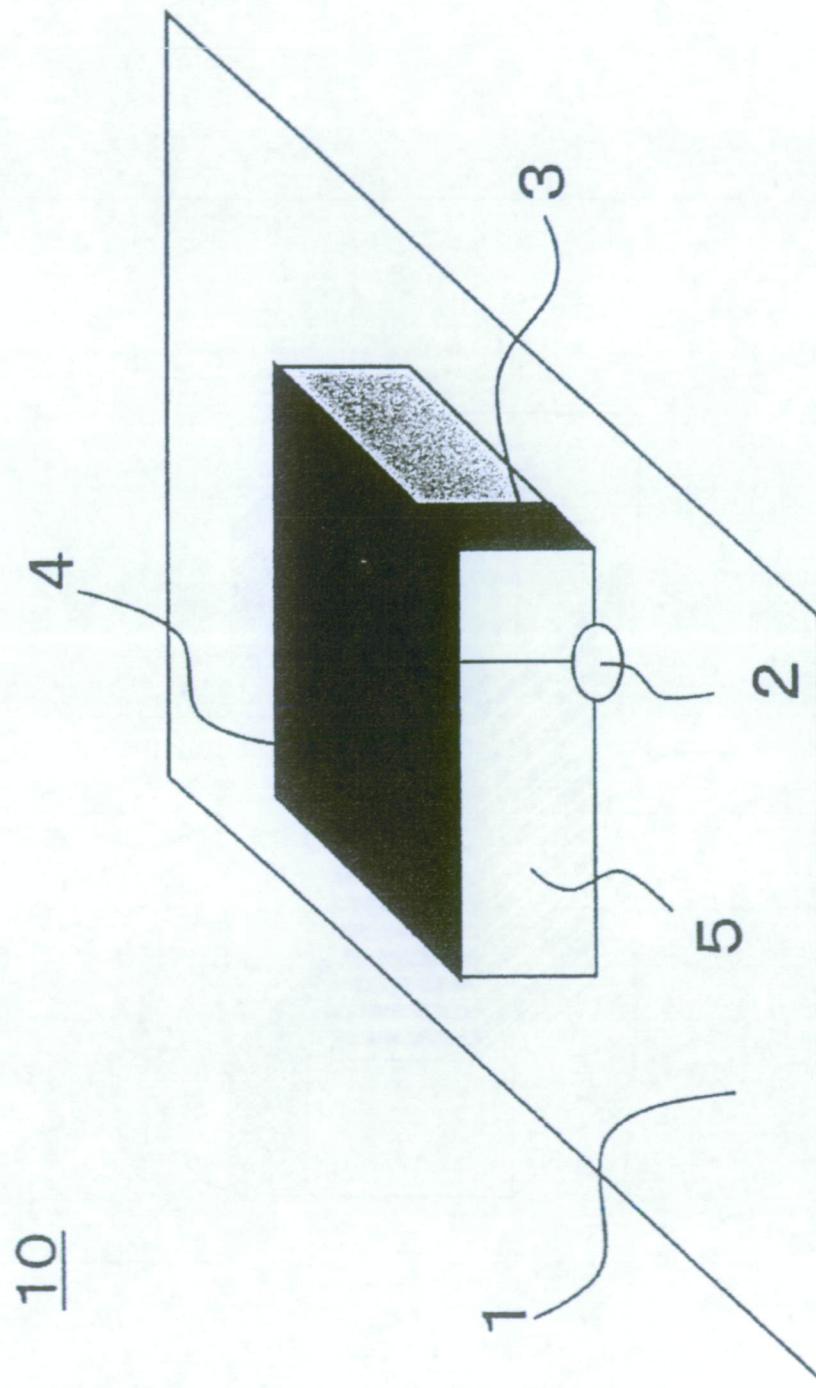
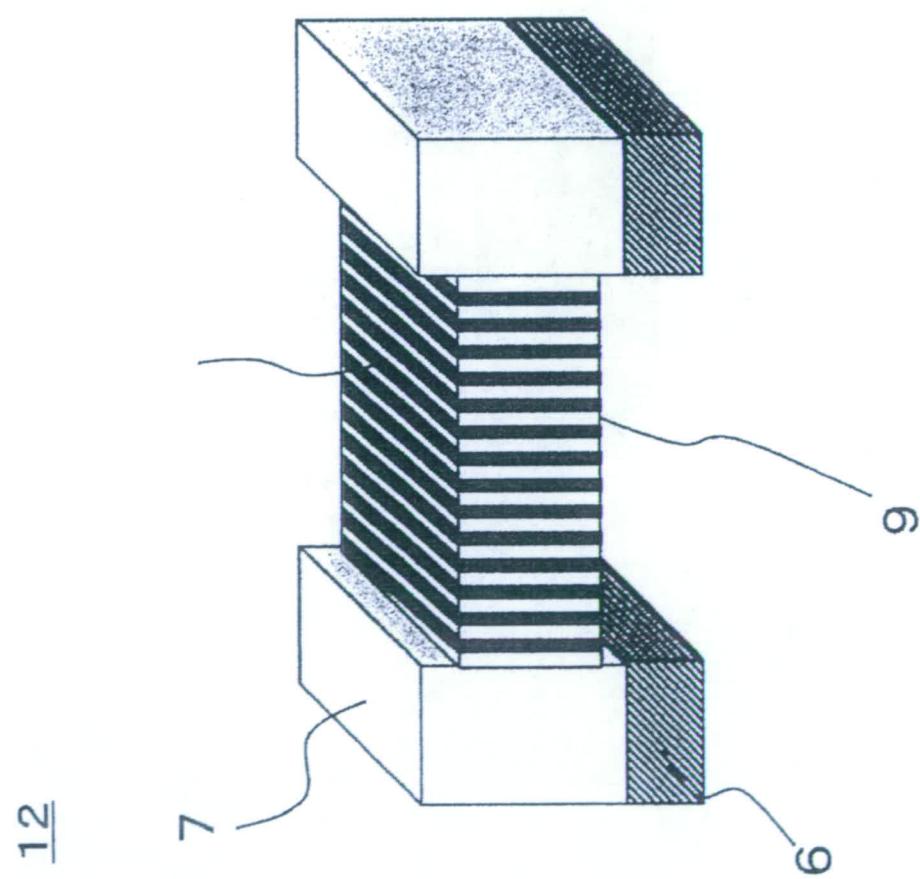
10

圖 2



S

圖 3

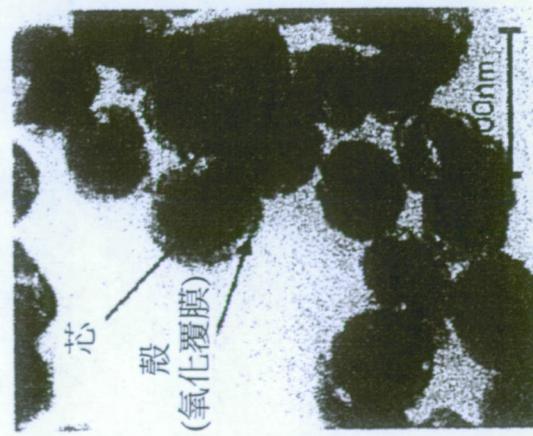


圖 4

