

(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
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/148502 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/11 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057377
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 18 日(18.03.2014)
- (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 2013-054481 2013 年 3 月 18 日(18.03.2013) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小室 又洋(KOMURO Matahiro); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 佐通 祐一(SATSU Yuichi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 丸山 鋼志(MARUYAMA Tetsushi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: ポレール特許業務法人(POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目 7 番 1 号 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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).

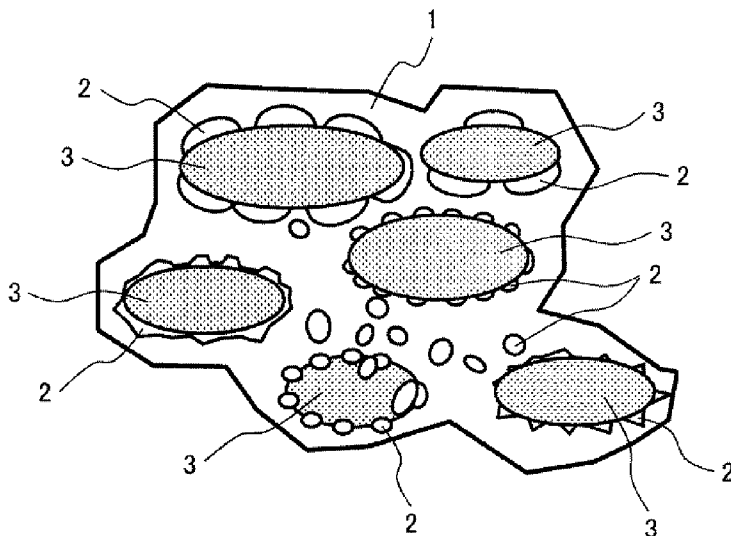
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MAGNETIC MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COATING LIQUID USED TO PRODUCE MAGNETIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 磁性材料及びその製造方法及びその製造に用いるコーティング液

図 1B



(57) Abstract: In the present invention, used is a magnetic material which contains Fe-based particles (3) which contain α -Fe or α -(Fe,Co), an ϵ phase (2) which contains ϵ -Fe₂O₃ or ϵ -(Fe,Co)₂O₃, and an aluminum-containing silicon oxide (1) or the like. The Fe-based particles (3) have boundaries that come into contact with the ϵ phase (2) and the aluminum-containing silicon oxide (1) or the like. Due to this configuration, by using a material that does not contain a rare earth element, it is possible to obtain a magnetic material in which inflection points on a demagnetization curve are eliminated without causing a reduction in coercive force.

(57) 要約: α -Fe 又は α -(Fe, Co) を含む Fe 系粒子 3 と、 ϵ -Fe₂O₃ 又は ϵ -(Fe, Co)₂O₃ を含む ϵ 相 2 と、含アルミニウム酸化ケイ素 1 等と、を含み、Fe 系粒子 3 は、 ϵ 相 2 及び含アルミニウム酸化ケイ素 1 等に接する界面を有する磁性材料を用いる。これにより、希土類元素を含

まない材料を用いて、保磁力を低下させずに減磁曲線の変曲点を消失させた磁性材料を得ることができる。

明 細 書

発明の名称：

磁性材料及びその製造方法及びその製造に用いるコーティング液

技術分野

[0001] 本発明は、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有結晶を非磁性酸化物で結着した磁性材料及びその製造方法及びその製造に用いるコーティング液に関する。

背景技術

[0002] 磁性材料には、軟磁性材料と硬磁性材料とがあり、磁石材料は硬磁性材料に分類される。特に、焼結磁石は、その高磁気特性のため、種々の磁気回路に適用されている。中でも、NdFeB系焼結磁石は、Nd₂Fe₁₄B系結晶を主相とする高性能磁石であり、自動車、産業、発電機器、家電、医療、電子機器など広範囲の製品で使用され、その使用量が増加している。NdFeB系焼結磁石には、希土類元素であるNd以外に耐熱性確保のためにDyやTbなどの高価な重希土類元素が使用されている。この希土類元素は、希少であり、かつ、資源の偏在、資源保護等のため高騰しており、希土類元素使用量の削減に対する要求が高まっている。

[0003] 上記のようなNdFeB系磁石に対し、希土類元素を使用せずに高保磁力が得られる $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ が硬質磁性材として注目されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 結晶のFeサイトの一部がAlで置換された構造、及び、シリカ(SiO₂)がコートされた構造が開示されている。

[0005] $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の飽和磁化及び残留磁化は小さいため、磁化を必要とする材料として用いるためには、高磁化を有するFe系磁性相との複合化が必要であり、Feを含む軟磁性相のコア部と、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ で被覆した磁性材料の例が特許文献2に開示されている。

[0006] また、キュリー点を上昇させるためにFe以外の元素を $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ に添加した材料の組成が特許文献3に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-060293号公報

特許文献2：特開2011-035006号公報

特許文献3：国際公開第2008/149785号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1においては、水酸化鉄沈殿の粒子表面にシランの加水分解によって生成したシリカがコーティングされ、その後の熱処理（950～1150℃）によりシリカコーティング内の酸化反応が起こり、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成することが開示されている。

[0009] $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の減磁曲線（磁化曲線）は、特許文献1の図4に示されているように、保磁力が20kOeとなるが、磁場（H）ゼロ付近の曲線には変曲点がみられ、エネルギー積が低下する。

[0010] また、特許文献1においては、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のFeのサイトを一部Alで置換しているが、特許文献1の図3の結果から明らかなように、FeサイトへのAl置換は保磁力が低下する。

[0011] さらに、磁石性能の向上のためには、残留磁化を増加させることが必須である。

[0012] 本発明の目的は、希土類元素を含まない材料を用いて、保磁力を低下させずに減磁曲線の変曲点を消失させた磁性材料を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の磁性材料は、 α 相を形成するFe系材料と、 ϵ 相を形成するFe系酸化物と、酸化ケイ素と、を含み、酸化ケイ素は、その結晶中にケイ素及び酸素以外の金属元素又は半金属元素を含み、 α 相は、 ϵ 相及び酸化ケイ素に接する界面を有することを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、希土類元素を使用しない高性能の磁石又は半硬質磁性材料が作製できる。これにより、資源セキュリティ向上及び低コスト化が図れ、応用製品の低コスト化が実現できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1A]磁性材料の微細構造の例を示す模式図である。

[図1B]磁性材料の微細構造の例を示す模式図である。

[図2]実施例1の磁性材料の製造工程を示すフローチャートである。

[図3]磁性材料の磁化と温度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 磁石としてフェライト磁石を超える性能を確保するためには、以下の条件が必要となる。

[0017] 1) 希土類元素を使用せず、磁化の値が大きいFe系材料と $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を複合化させること。

[0018] 2) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の減磁曲線において保磁力の $1/2$ 以下の磁界範囲で変曲点がある軟磁性成分を形成しないこと。

[0019] 3) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のキュリー点が 200°C 以上であること。

[0020] 本発明は、上記の課題を解決するものであり、主に次の手段を用いる。

[0021] 1) Fe系材料と $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ との磁気的な結合を生じさせ、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の安定性を高める。そのために、磁化が 100emu/g よりも大きいFe系材料と $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁化を部分的に結合させる。

[0022] 2) 軟磁性を示すFe系材料について、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び酸化ケイ素と界面を有するものとする。特に、酸化ケイ素(SiO_2)におけるケイ素のサイトの一部を、ケイ素よりも酸化物形成自由エネルギーの小さい元素であるAl、Ti、Mg、Ca及びZrで置換する。このような元素置換により、酸化ケイ素には酸素濃度の不均一性が導入され、酸素欠乏あるいは酸素濃化部から成長する $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の構造安定性が増し、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の減磁曲線において保磁力の $1/2$ 以下の磁界範囲で変曲点がある軟磁性成分が減少する。

[0023] 本発明の具体的な手法は実施例に記載するが、磁気特性が向上した代表的な Fe / SiO_2 系磁石の特徴を以下に示す。

[0024] 1) SiO_2 の Si サイトの一部が Al 、 Ti 、 Mg 、 Ca 及び Zr のうち少なくとも一種の元素で置換されていること。

[0025] 2) 上記 SiO_2 と $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とが界面を介して接触していること。

[0026] 3) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁化よりも大きな磁化をもった Fe 系材料が $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と磁氣的に結合していること。

[0027] 上記の特徴について更に詳しく説明する。

[0028] SiO_2 の Si サイトの一部が Al などの酸素と結合し易い元素で置換されると、 SiO_2 の中に酸素欠乏部が導入され、 ε 相 ($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の核発生サイトとなり、 Fe 粒子の表面を ε 相で被覆することが可能となる。

[0029] Si 以外の半金属元素や金属元素も、添加して Si の一部のサイトを置換可能であれば有効である。これらの元素のうち特に酸化鉄への拡散防止のために有効なものは、酸化物形成自由エネルギーが小さい Al 、 Ti 、 Mg 、 Ca 及び Zr である。

[0030] これらの元素 (Si 置換元素) の添加量は、0.1～20重量%が望ましい。添加量が0.1重量%未満の場合、その効果が表れない。一方、添加量が20重量%を超えると、 ε 相以外の鉄酸化物が成長し、減磁曲線の制御が困難となる。また、添加量が20重量%を超えると、一部の添加元素が酸化鉄にも含まれるようになり、保磁力や残留磁化が減少する。

[0031] Fe 系材料としては、bcc構造の $\alpha\text{-Fe}$ や Fe-Co 合金の他、 Fe-Ni 、 Fe-Cr 、 Fe-Al 、 Fe-Mg 、 Fe-Zr 合金など、20℃で50～250emu/gの飽和磁化を示す強磁性又はフェリ磁性を有する合金を使用することができる。50emu/g未満の飽和磁化では、磁化増加のために必要な体積が増加し、磁氣的結合による保磁力制御が困難となる。

[0032] 以下、本発明の特徴をまとめて記載する。

[0033] 本発明の磁性材料は、 $\alpha\text{-Fe}$ 又は $\alpha\text{-(Fe, Co)}$ と、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

又は $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ と、酸化ケイ素と、を含み、酸化ケイ素は、その結晶中にケイ素及び酸素以外の金属元素又は半金属元素を含み、 $\alpha - \text{Fe}$ 又は $\alpha - (\text{Fe}, \text{Co})$ は、 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ 、及び酸化ケイ素に接する界面を有することを特徴とする。

[0034] 上記の金属元素又は半金属元素は、Al、Mg、Zr、Ti、Ca 及び Ba からなる群から選択されることが望ましい。

[0035] 上記の金属元素又は半金属元素の濃度は、0.1～20重量%であることが望ましい。

[0036] $\alpha - \text{Fe}$ 又は $\alpha - (\text{Fe}, \text{Co})$ は、粒子状であり、形状異方性を有していることが望ましい。

[0037] 上記の界面のうち $\alpha - \text{Fe}$ 又は $\alpha - (\text{Fe}, \text{Co})$ と $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ とが接する部分の割合は、30～98%であることが望ましい。

[0038] 本発明の磁性材料の製造方法は、 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ の原料である鉄を含む塩と、酸化ケイ素の原料である有機金属化合物と、金属元素又は半金属元素の原料と、を混合した溶液（コーティング液）を用い、 $\alpha - \text{Fe}$ 又は $\alpha - (\text{Fe}, \text{Co})$ の表面を上記の溶液で被覆し、加熱することを特徴とする。

[0039] 本発明の磁性材料の製造方法は、 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ の原料である鉄を含む塩と、酸化ケイ素の原料である有機金属化合物と、を混合した溶液を用い、ゲル化し、加熱することにより $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ を形成し、これを金属元素又は半金属元素の原料であるフッ化物溶液で被覆し、加熱することにより $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ の一部を脱酸し、 $\alpha - \text{Fe}$ 又は $\alpha - (\text{Fe}, \text{Co})$ を形成してもよい。

[0040] 以下、実施例を用いて詳細に説明する。なお、本発明は、ここで取り上げた実施例に限定されることはなく、発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜組み合わせや改良が可能である。

実施例 1

- [0041] 図2は、本実施例の磁性材料の製造工程を示すフローチャートである。
- [0042] 硝酸鉄とテトラエチルオルトシランと水とを混合する（S101）。硝酸鉄の割合は、最終生成物である Fe_2O_3 が重量基準で SiO_2 に対して80%となるようにする。テトラエチルオルトシランと水との混合比は1：1である。
- [0043] これに、エチルアルコールを均質な溶液になるように適当量加える（S102）。
- [0044] この溶液にアルミニウムエトキシドを10%、粒径50nmのFeナノ粒子を10wt%添加する（S103）。その後、ゲル化し、乾燥した後（S104）、1200℃で3時間加熱し、その温度を保持する（S105）。その後、2℃/分の冷却速度で冷却する。
- [0045] S105の加熱処理により、Feナノ粒子の表面に $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が成長する。Feナノ粒子の中心部は、bcc（体心立方晶）構造のFeで構成され、Feナノ粒子の表面に形成された $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、斜方晶構造を有する。 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$ は、一部非晶質で複数の結晶構造を有する。
- [0046] 図1Aは、作製した磁性材料の微細構造を模式的に示したものである。
- [0047] 本図において、Fe系粒子3（Feナノ粒子（ $\alpha\text{-Fe}$ ））の表面には、酸化鉄（111）の ϵ 相2（ $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）が成長する。Fe系粒子3は、 ϵ 相2と接する界面を有している。これらの外側には、含アルミニウム酸化ケイ素1（ $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$ ）が形成されている。
- [0048] 本図の場合、Fe系粒子3の大部分が ϵ 相2で覆われている。
- [0049] アルミニウムエトキシドを添加することにより作製した上記の磁性材料は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の成長が抑制され、 $\alpha\text{-Fe}$ （bcc構造のFe）と $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とが磁氣的に結合する。そして、20℃で測定した減磁曲線には、保磁力の1/2以下の磁界範囲で変曲点がみられない。これに対して、アルミニウムエトキシドを添加しない場合には、 ϵ 相（ $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）以外の酸化鉄が成長し、Fe及び $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の $\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの界

面が形成され、 $\alpha\text{-Fe}$ の磁化反転が容易に起こるようになる。

[0050] 図3は、アルミニウムエトキシドを添加した場合及び添加していない場合のフェリ磁性部 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の磁化の温度依存性について測定した結果を示したものである。

[0051] 図中、曲線(1)がアルミニウムを添加していない場合であり、曲線(2)が10%添加した場合である。

[0052] 本図から、以下のことがわかる。

[0053] アルミニウムを添加しても、キュリー点は大きく変わらない。一方、添加したことにより、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄の成長が抑制されるため、キュリー点よりも30℃高温側において、アルミニウムを添加した磁性材料の磁化は、キュリー点よりも30℃低温側の磁化の1/10以下となる。これに対して、アルミニウムを添加していない場合(1)、250℃においても磁化が認められる。

[0054] また、減磁曲線には、0.5 kOe未満の負磁界側において磁界変曲点として測定される。これは、軟磁性酸化物が形成されるためと考える。

[0055] 上記条件で作製した(Si, Al) O_2 がFeと $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ との複合粒子を結着した材料は、残留磁化60 emu/g、保磁力17 kOe、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ におけるキュリー点が205℃であり、レアメタルを使用しない磁石として各種家電・産業機器に適用できる。

[0056] 図1Bは、本実施例においてアルミニウムエトキシドを10%から1%に変えた場合の組織を示したものである。

[0057] 本図において、含アルミニウム酸化ケイ素1の相の内部にも ϵ 相2が形成される。 ϵ 相2は、Fe系粒子3と含アルミニウム酸化ケイ素1との間にも成長する。 ϵ 相2によるFe系粒子3の被覆率は50~90%であるが、保磁力は16 kOeとなる。

[0058] なお、本図に示すように、Fe系粒子3を覆う ϵ 相2の形状は、滑らかなドーム形状、滑らかな楕円形状、粗く凹凸を有する形状、先端部が尖った針状等の場合がある。

[0059] フェライト磁石を超える性能を有する材料とするためには、Feナノ粒子の粒径を50～100nmとし、粒子中心付近のFeの体積率を20～70%の範囲で形成することが必要となる。

実施例 2

[0060] 実施例1と同様に、硝酸鉄とテトラエチルオルトシランと水とを混合する。硝酸鉄の割合は、最終生成物であるFe₂O₃が重量基準でSiO₂に対して80%となるようにする。

[0061] これに、硫酸カリウムアルミニウムを10%、粒径50nmのFe-10wt%Coナノ粒子を20wt%添加する。その後、1kOeの磁場中でゲル化し、水洗した後、乾燥する。その後、1200℃で3時間加熱し、その温度を保持する。その後、2℃/分の冷却速度で冷却する。

[0062] 加熱処理により、Fe-10wt%Coナノ粒子の表面にε-Fe₂O₃が成長する。

Fe-10wt%Co粒子の中心部は、bcc（体心立方晶）構造のFe-10wt%Coで構成され、当該ナノ粒子の表面に形成されたε-Fe₂O₃は、斜方晶構造を有する。(Si, Al)O₂は、一部非晶質で複数の結晶構造を有する。

[0063] 硫酸カリウムアルミニウムを添加することにより作製した上記の磁性材料は、α-Fe₂O₃の成長が抑制され、Coを含有するα-Feとε-Fe₂O₃とが磁氣的に結合する。そして、20℃で測定した減磁曲線には、保磁力の1/2以下の磁界範囲で変曲点がみられない。これに対して、硫酸カリウムアルミニウムを添加しない場合には、ε相（ε-Fe₂O₃）以外の酸化鉄が成長し、Fe及びε-Fe₂O₃以外のα-Fe/α-Fe₂O₃などの界面が形成され、α-Feの磁化反転が容易に起こるようになる。

[0064] 上記条件で作製した(Si, Al)O₂がα-Feとε-Fe₂O₃との複合粒子を結着した材料は、残留磁化80emu/g、保磁力18kOe、ε-Fe₂O₃のキュリー点が225℃であり、レアメタルを使用しない磁石として各種家電・産業機器に適用できる。

[0065] 本実施例において、 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$ 及び $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\alpha\text{-Fe}$ を含有しない部分のキュリー温度は、上記のように 225°C となるが、 Al を添加していない場合、キュリー点の 30°C 高温側でも磁化が検出される。このキュリー点より高温側の磁化は、軟磁性酸化物が残留していることを示している。軟磁性酸化物は、 $\alpha\text{-Fe}$ 表面にも形成されるため、保磁力低下の要因となる。したがって、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄の成長を抑制させることが必要である。

[0066] Al の添加により、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄の成長は抑制され、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ など）の磁化を 20°C で $1/10$ 未満にすることができる。

$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ など）の磁化が 20°C で $1/10$ 以上の場合には、減磁曲線に軟磁性成分が重なった変曲点が認められ、磁石特性である最大エネルギー積が低下する。

実施例 3

[0067] テトラエチルオルトシラン、水及びエチルアルコールを $1:6:6$ のモル比で混合する。その後、硝酸鉄を Fe_2O_3 の重量が 30 重量%となるように混合する。

[0068] これに、アルミニウムエトキシドを 1 重量%、粒径 $1\mu\text{m}$ の Fe 粒子を $10\text{wt}\%$ 添加する。その後、ゲル化し、 80°C で乾燥した後、大気中、 1300°C で 10 時間加熱し、その温度を保持する。その後、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却する。

[0069] 得られた試料を 60kOe で着磁した後、磁気特性を評価した結果、残留磁束密度 0.6T 、保磁力 11kOe の等方性磁石が得られた。 20°C で測定した減磁曲線には、保磁力の $1/2$ 以下の磁界において変曲点が認められない。交流消磁などの消磁により、減磁曲線の低磁界（ 1kOe 以下）に変曲点を伴って軟磁性成分が認められるようになる。

[0070] 本実施例のような残留磁束密度 0.6T 以上、保磁力 10kOe 以上の磁気特性を満足する磁石を得るためには、以下の条件が必要となる。

- [0071] 1) テトラエチルオルトシラン、水、エチルアルコール、硝酸鉄及びS i 以外の元素を含有する有機金属を添加した溶液を使用したゲル化プロセスを採用する。
- [0072] 2) ゲル化前に 100 emu/g 以上の飽和磁化を有する強磁性粒子を混合・分散させる。
- [0073] 3) 強磁性粒子の表面に高保磁力の酸化鉄を成長させ、表面から強磁性粒子の内部にかけて成長させる。
- [0074] 4) 磁石を構成する主な相は、 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\alpha\text{-Fe}$ であり、添加されたAlは、他の鉄酸化物 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ など) の成長を抑制し、保磁力及び残留磁束密度の増加に寄与する。このような石英のSi位置を置換するAlの添加効果は、添加量0.1重量%で認められるが、添加量が30重量%より多い場合、Alを含有する低保磁力鉄酸化物の成長を促し、磁気特性が低下する。
- [0075] 本実施例のような SiO_2 中のSiサイトの一部を他の元素で置換して磁気特性の向上が認められた添加元素は、Al、Mg、Zr、Ti、Ca及びBaである。また、 $\text{SiO}_2/\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 界面近傍（界面中心から10nm以内の領域）には、Fe、Si及びO以外の元素が偏在し、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁化反転を抑制する効果がある。
- [0076] ゲル化前の溶液中の硝酸鉄濃度が小さい場合、酸化鉄の核発生サイト数が減少し、混合したFe粒子表面を酸化鉄で十分に被覆することが困難である。残留磁束密度0.6T以上とするためには、酸化鉄の表面被覆率を30%以上とすることが望ましい。
- [0077] 酸化鉄の核発生サイトをFe粒子の表面近傍に集中させるためには、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子のキュリー点以下の温度で磁場印加することが有効である。これにより、Fe粒子の磁場配向と酸化鉄の被覆率向上が実現でき、被覆率は最高で98%とすることが可能である。したがって、本工程では、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子表面の $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被覆率は、30～98%であることが望ましい。

実施例 4

- [0078] 扁平形状のFe粉を金型に挿入し、10kOeの磁場中で扁平粉の長軸方向を磁場方向に平行になるように成形する。圧縮応力は、 5 t/cm^2 である。これにより、密度 6 g/cm^3 の圧粉成形体が形成される。
- [0079] 圧粉成形体には、扁平形状のFe粉の長軸方向が磁場方向にほぼ平行になるように揃い、形状磁気異方性が認められる。この圧粉成形体には、連続気泡が形成されているため、液体を含浸することができる。含浸する液体は、テトラエチルオルトシラン、水及びエチルアルコールを1:6:6のモル比で混合した後、硝酸鉄を Fe_2O_3 の重量が30重量%となるように混合したものである。この液体を真空含浸した後、乾燥する。その後、大気中で1300℃、10時間加熱し、その温度を保持した後、 2°C/分 の冷却速度で冷却する。
- [0080] これを60kOeの磁界で圧粉成形体の作製の際に印加した磁場方向と同じ方向に着磁した結果、保磁力8kOe、残留磁束密度0.9Tの磁石が得られた。磁石には、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2O_3 及び SiO_2 が認められ、 SiO_2 と $\alpha\text{-Fe}$ との間に Fe_2O_3 が成長する。 SiO_2 は、磁石の表面から反対側の表面まで連続して形成され、 Fe_2O_3 も連続して成長する。 Fe_2O_3 と $\alpha\text{-Fe}$ とは、交換結合及び静磁結合によって互いの磁化がその動きを抑制するため、減磁曲線は単調であり、5~20kOeの保磁力が発現する。
- [0081] 上記 SiO_2 にAlを1重量%添加し、Siと置換することにより、保磁力が0.5kOe増加する。
- [0082] このような0.2~2kOeの保磁力増大は、Al以外にP、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Hf、Ta、W又はBiを0.2~2%の範囲で SiO_2 に添加することにより実現できる。添加剤には、有機金属を使用した。これらの添加元素の中で、残留磁束密度を0.05~0.1T増加させ、かつ、保磁力を0.2~2kOe増加できる添加元素は、Al、Ti、Mg、Ca及びZrである。

実施例 5

- [0083] 粒径 20 nm の α -Fe 粒子の表面に溶液による表面処理を使用して ε -Fe₂O₃ を成長させる。
- [0084] 溶液は、テトラエチルオルトシラン、水及びエチルアルコールを 1 : 6 : 6 のモル比で混合した後、硝酸鉄を Fe₂O₃ の重量が 20 重量%となるように混合し、アルミニウムエトキシドを 1 重量%添加したものである。
- [0085] 上記 α -Fe 粒子の表面に当該溶液を塗布した後、80℃で乾燥し、Ar ガス雰囲気中で 1200℃、1 時間加熱し、その温度を保持する。その後、1℃/分の冷却速度で冷却した。
- [0086] α -Fe 粒子の表面には、粒径約 5 nm の ε -Fe₂O₃ が成長する。 ε -Fe₂O₃ は、磁場 10 kOe 未満では残留磁化が磁場とともに増加し、交流磁場によって消磁可能である。したがって、分散性が要求される場合は、 ε -Fe₂O₃ の保磁力及び残留磁化を小さくし、磁気捕集の際には、磁場印加により残留磁化及び保磁力を発現させる。
- [0087] 1 kOe の磁場印加により、 α -Fe / ε -Fe₂O₃ 粒子の保磁力は、100 e から 2 kOe に増加する。また、5 kOe から交流減衰磁場を印加して保磁力を 100 e に戻すことが可能である。このような酸化鉄の保磁力制御により、粒子の分散性と磁気捕集性を両立することが可能であり、ライフサイエンス分野において、細胞、蛋白質、核酸またはその他の生体物質の定量分析、定性分析、分離および精製などの種々の用途に用いることができる。また、 α -Fe / ε -Fe₂O₃ 粒子は、標的物質（目的とする生体物質）を検出するためのマーカーとして用いることもできる。

実施例 6

- [0088] 硝酸鉄とテトラエチルオルトシランと水とを混合する。硝酸鉄の割合は、最終生成物である Fe₂O₃ が重量基準で SiO₂ に対して 80%となるようにする。これに、硫酸カリウムマグネシウムを 10%、粒径 50 nm の Fe-10 wt% Co ナノ粒子を 20 wt% 添加する。その後、1 kOe の磁場中でゲル化し、水洗した後、乾燥する。その後、1200℃で 3 時間加熱し、

その温度を保持する。その後、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却する。

[0089] 加熱処理により、 $\text{Fe}-10\text{wt}\%\text{Co}$ ナノ粒子の表面に $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が成長し、 $\text{Fe}-10\text{wt}\%\text{Co}$ 粒子の中心部は、 bcc （体心立方晶）構造の $\text{Fe}-10\text{wt}\%\text{Co}$ で構成され、当該ナノ粒子の表面に形成された $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、斜方晶構造を有する。

硫酸カリウムマグネシウム由来のマグネシウムを含む $(\text{Si}, \text{Mg})\text{O}_2$ は、一部非晶質で複数の結晶構造を有する。

[0090] 硫酸カリウムマグネシウムを添加することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の成長が抑制され、 Co を含有する $\alpha\text{-Fe}$ と $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とが磁氣的に結合する。そして、 20°C で測定した減磁曲線には、保磁力の $1/2$ 以下の磁界範囲で変曲点がみられない。これに対して、硫酸カリウムマグネシウムを添加しない場合には、 ε 相（ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）以外の酸化鉄が成長し、 Fe 及び $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の $\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの界面が形成され、 $\alpha\text{-Fe}$ の磁化反転が容易に起こるようになる。

[0091] 上記条件で作製した $(\text{Si}, \text{Mg})\text{O}_2$ が $\alpha\text{-Fe}$ と $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ との複合粒子を結着した材料は、残留磁化 80emu/g 、保磁力 18kOe 、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ におけるキュリー点が 225°C であり、レアメタルを使用しない磁石として各種家電・産業機器に適用できる。

[0092] 本実施例において、 $(\text{Si}, \text{Mg})\text{O}_2$ 及び $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\alpha\text{-Fe}$ を含有しない粉末のキュリー温度は、上記のように 225°C となる。一方、 Mg を添加していない材料の場合、キュリー点の 30°C 高温側でも磁化が検出される。このキュリー点より高温側の磁化は、軟磁性酸化物が残留していることを示している。軟磁性酸化物は、 $\alpha\text{-Fe}$ の表面にも形成されるため、保磁力低下の要因となる。したがって、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄の成長を抑制させることが必要である。

[0093] Mg の添加により、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄の成長は抑制され、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ など）の磁化を 20°C で $1/10$ 未満にすることができる。 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

3、 $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ など)の磁化が 20°C で $1/10$ 以上の場合には、減磁曲線に軟磁性成分が重なった変曲点が認められ、磁石特性である最大エネルギー積が低下する。

[0094] 本実施例においては、硫酸カリウムマグネシウムを添加しているが、硫酸カリウムマグネシウム以外に、チタン酸カリウム、硫酸カルシウム又は硫酸ジルコニウムを使用することができる。これにより、それぞれ、 Ti 、 Ca 又は Zr を含有する材料、すなわち、 $(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$ 、 $(\text{Si}, \text{Ca})\text{O}_2$ 又は $(\text{Si}, \text{Zr})\text{O}_2$ を含有する材料を作製することができる。これにより、本実施例と同様に、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の酸化鉄の成長を抑制することができる。

実施例 7

[0095] 菱面体構造を有する $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をゾルゲル法により作製する。

[0096] オルトケイ酸テトラエチル(TEOS 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)と H_2O とエチルアルコールとを混合する。硝酸鉄の割合は、最終生成物である Fe_2O_3 が重量基準で SiO_2 に対して 40% となるようにする。これを 200°C に加熱した後、ゲル化する。これを大気中で 1100°C に加熱し、1時間保持する。その後、 1000°C まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で徐冷した後、 700°C まで最大冷却速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ で急冷する。

[0097] 急冷して作製した $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の保磁力は、 27°C で $21\sim 28\text{ kOe}$ となる。 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に MgF_2 を溶液処理により形成する。その後、加熱することにより、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の一部が脱酸され、 $\alpha\text{-Fe}$ が成長する。

[0098] bcc 構造を安定化させるためには、 100 重量部の $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対して $0.1\sim 10$ 重量部の Co を添加しておくことにより、 $\varepsilon\text{-(Fe, Co)}_2\text{O}_3$ から bcc-FeCo 系粒子が成長し、構造安定化及び磁化増加を両立することができる。 Co が 0.1 重量部未満の場合、構造安定化は可能であるが、磁化を増加することができない。 Co が 10 重量部を超えると、高価な Co を使用することによる原料費上昇のため、適用製品が限定される。 50 重量部を超えると、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の保磁力が 20 kOe 未満に低下する

。

[0099] 脱酸されて成長したFeCo系粒子は、飽和磁化が150～240emu/gであり、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の値の7～15倍に達する。この高磁化FeCo系粒子が $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対して1～70体積%の範囲で形成されることにより、残留磁束密度が20～160emu/gに増加する。

[0100] $\alpha\text{-Fe}$ の体積が1%未満の場合は、残留磁束密度の増加が2emu/g未満で小さい。一方、 $\alpha\text{-Fe}$ の体積が70%を超えると、保磁力が5kOe以下に減少する。よって、上記1～70体積%であることが望ましい。

[0101] 最外表面には酸フッ化物あるいはフッ化物が認められ、耐食性が向上する。すなわち、フッ化物の塗布及び脱酸熱処理を行うことにより、 $\epsilon\text{-(Fe, Co)}_2\text{O}_3/\alpha\text{-(Fe, Co)}$ を形成した上に、その外側にMg(O, F)が成長するため、 $\alpha\text{-(Fe, Co)}$ の酸化を抑制する。さらに、フッ素の一部は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と反応し、 $\epsilon\text{-Fe}_2(\text{O, F})_3$ を形成する。 $\epsilon\text{-Fe}_2(\text{O, F})_3/\alpha\text{-Fe}$ 、又は $\epsilon\text{-(Fe, Co)}_2(\text{O, F})_3/\alpha\text{-(Fe, Co)}$ も認められ、残留磁束密度50～170emu/g、保磁力(27℃)10～28kOeが実現できる。

[0102] 上記Co含有酸化鉄にフッ化物を塗布した後、熱処理を施した磁粉のみを用いて、Znを焼結助材とし、加熱焼結することにより、焼結磁石を作製することができる。この焼結磁石(焼結体)は、密度が5.5～6.5g/cm³であり、最大エネルギー積(BHmax)が5～20MGoeの特性が得られる。

[0103] 本実施例で作製したFe-Co-O-F系磁石は、磁性相が強磁性及びフェリ磁性を示し、以下の特徴を有している。

[0104] 1) 強磁性相のキュリー点がフェリ磁性相のネール点よりも高い。

[0105] 2) 強磁性及びフェリ磁性相にはCoが含有している。また、磁気構造を保持したまま炭素や窒素ならびに硼素を10原子%未満で含有してよい。これらの元素含有量が10原子%を超えると、保磁力が急激に減少する。

[0106] 3) 酸化物の一部にフッ素が入り込み、酸フッ化物が形成されている。

[0107] 4) フェリ磁性相は、菱面体晶である。

[0108] 5) 菱面体晶の $\{00n\}$ と強磁性相の容易磁化方向が磁氣的に結合している。ここで、 n は整数である。

実施例 8

[0109] 菱面体構造を有する $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をゾルゲル法により作製する。

[0110] オルトケイ酸テトラエチル (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) と H_2O とエチルアルコールとを混合し、硝酸鉄を 40 重量% 加えて 150°C に加熱した後、ゲル化する。ゲル化の際に 5 kOe の磁界を印加する。これを大気中で 1100°C に加熱し、1 時間保持した後、 1000°C まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で徐冷する。その後、 700°C まで最大冷却速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ で急冷する。急冷して作製した $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の保磁力は、 27°C で $25\sim30\text{ kOe}$ となる。 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に AlF_3 を溶液処理により形成し、 900°C に加熱することにより、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の一部が脱酸され、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Al_2O_3 及び $\text{Al}_2(\text{O}, \text{F})_3$ が成長する。

[0111] ゲル化の際に磁界を印加することにより、 $\langle 00n \rangle$ が磁界方向に成長した板状粉を作製することができる。この板状粉を脱酸することにより、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}$ の界面が形成される。

[0112] 板状粉のため、前記界面は特定面で最も面積を広くすることができ、磁場印加方向において保磁力が最大となる。特に、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\langle n00 \rangle / \alpha\text{-Fe} \langle n00 \rangle$ の関係が磁場方向に平行である場合に保磁力が最大となる。ここで、 n は正数である。

[0113] ゲル化の際、又はゲル化の後の熱処理工程における磁界印加は、フェリ磁性相又はフェリ磁性相と強磁性相との混相粉に対して、核発生方位の優先成長を誘導し、又は磁氣的な結合を有する方位関係を生みだすために有効であり、いずれも保磁力増加又は残留磁束密度の増加に繋がる。ゲル化の際の磁界強度は、印加する磁界が 1 kOe 以上であれば特定の結晶方位が成長し易くなり、形状磁気異方性や磁気異方性が増加する。 1 kOe 未満では特定結晶方位の優先成長は困難である。

- [0114] 本実施例においては、 AlF_3 膜を塗布形成し、加熱することにより、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}/\text{Al}_2(\text{OF})_3$ や $\varepsilon\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3/\text{Fe-Al}/(\text{Al, Fe})_2(\text{OF})_3$ の界面構成が得られる。このような酸化鉄の脱酸により、飽和磁化の高い鉄基合金が酸化鉄と酸フッ化物との間に形成され、鉄基合金の酸化が抑制され、酸化鉄と鉄基合金との磁気的な結合により保磁力を維持し、残留磁化を増加させることが可能である。
- [0115] このような界面構成を有するため、鉄基合金が10～70体積%で保磁力10kOe及び残留磁束磁化30emu/gを超える磁気特性が得られる。特に、鉄基合金が50～70体積%の場合は、残留磁化が100～140emu/gとなる。
- [0116] 上述のように、鉄基合金を50～70体積%含有する $\varepsilon\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3/\text{Fe-Al}/(\text{Al, Fe})_2(\text{OF})_3$ の界面構成を有する粉末を磁界中圧縮成形することにより、バインダーが有機材料である異方性ボンド磁石、又は低融点金属をバインダーとする焼結磁石を作製することができる。有機材料をバインダーとするボンド磁石の場合は、残留磁束密度が0.8～1.2Tであり、保磁力が10kOeであるものが得られる。
- [0117] このようにして得られた磁石は、モータなどの回転機、MRIなどの医療機器、ハードディスクなど情報機器、発電機、自動車用各種電装品などに使用可能である。
- [0118] 本実施例の酸化鉄には、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が10wt%未満の量で混在していても良い。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が30wt%を超えると、保磁力が著しく低下し、20℃で5kOeとなる。また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が20wt%を超えると、減磁曲線の低磁界側に変曲点が認められる。また、菱面体晶、正方晶、斜方晶、六方晶などの立方晶よりも対称性が低い結晶構造を有する鉄含有酸化物、酸フッ化物又はフッ化物が、一部の粒子又は粉末に成長していても良い。特に、 $\varepsilon\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-(Fe, Al)}_2(\text{O, F})_3/\text{Fe-Al}/(\text{Al, Fe})_2(\text{OF})_3$ の

ようにフェリ磁性相にフッ素が配置した場合、菱面体晶の結晶が歪み、結晶磁気異方性が増大するため、保磁力が増加する。フェリ磁性相中のフッ素濃度は、1原子%～50原子%の範囲である。当該フッ素濃度が1原子%未満の場合、結晶磁気異方性の増加は認められない。一方、当該フッ素濃度が50原子%を超える場合、菱面体晶又は歪んだ菱面体晶とは別の結晶が安定となり、強磁性相とフェリ磁性相との磁氣的結合を維持することが困難となる。

[0119] 本実施例においては、 AlF_3 を使用したか、同様な効果は、他の室温で強磁性を示さない金属元素を含有するフッ化物または酸フッ化物を塗布することにより、酸化鉄／フッ素含有酸化鉄／鉄基合金／酸フッ化物のような界面構成又は層構成を得ることができ、これらの一部に前記金属元素が含有することにより、 AlF_3 と同等の高残留磁化及び高保磁力を実現可能である。

符号の説明

[0120] 1：含アルミニウム酸化ケイ素、2： ϵ 相、3：Fe系粒子。

請求の範囲

- [請求項1] α -Fe又は α -(Fe, Co)と、 ε -Fe₂O₃又は ε -(Fe, Co)₂O₃と、酸化ケイ素と、を含み、前記酸化ケイ素は、その結晶中にケイ素及び酸素以外の金属元素又は半金属元素を含み、前記 α -Fe又は前記 α -(Fe, Co)は、前記 ε -Fe₂O₃又は前記 ε -(Fe, Co)₂O₃、及び前記酸化ケイ素に接する界面を有することを特徴とする磁性材料。
- [請求項2] 前記金属元素又は前記半金属元素は、Al、Mg、Zr、Ti、Ca及びBaからなる群から選択されることを特徴とする請求項1記載の磁性材料。
- [請求項3] 前記金属元素又は前記半金属元素の濃度は、0.1～20重量%であることを特徴とする請求項1記載の磁性材料。
- [請求項4] 前記 α -Fe又は前記 α -(Fe, Co)は、粒子状であり、形状異方性を有していることを特徴とする請求項1記載の磁性材料。
- [請求項5] 前記界面のうち前記 α -Fe又は前記 α -(Fe, Co)と前記 ε -Fe₂O₃又は前記 ε -(Fe, Co)₂O₃とが接する部分の割合は、30～98%であることを特徴とする請求項1記載の磁性材料。
- [請求項6] 請求項1記載の磁性材料の製造方法であって、前記 ε -Fe₂O₃又は前記 ε -(Fe, Co)₂O₃の原料である鉄を含む塩と、前記酸化ケイ素の原料である有機金属化合物と、前記金属元素又は前記半金属元素の原料と、を混合した溶液を用い、前記 α -Fe又は前記 α -(Fe, Co)の表面を前記溶液で被覆し、加熱することを特徴とする磁性材料の製造方法。
- [請求項7] 請求項1記載の磁性材料の製造方法であって、前記 ε -Fe₂O₃又は前記 ε -(Fe, Co)₂O₃の原料である鉄を含む塩と、前記酸化ケイ素の原料である有機金属化合物と、を混合した溶液を用い、ゲル化し、加熱することにより前記 ε -Fe₂O₃又は前記 ε -(Fe, Co)₂O₃を形成し、これを前記金属元素又は前記半金属元素

の原料であるフッ化物溶液で被覆し、加熱することにより前記 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は前記 $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ の一部を脱酸し、前記 $\alpha - \text{Fe}$ 又は前記 $\alpha - (\text{Fe}, \text{Co})$ を形成することを特徴とする磁性材料の製造方法。

[請求項8]

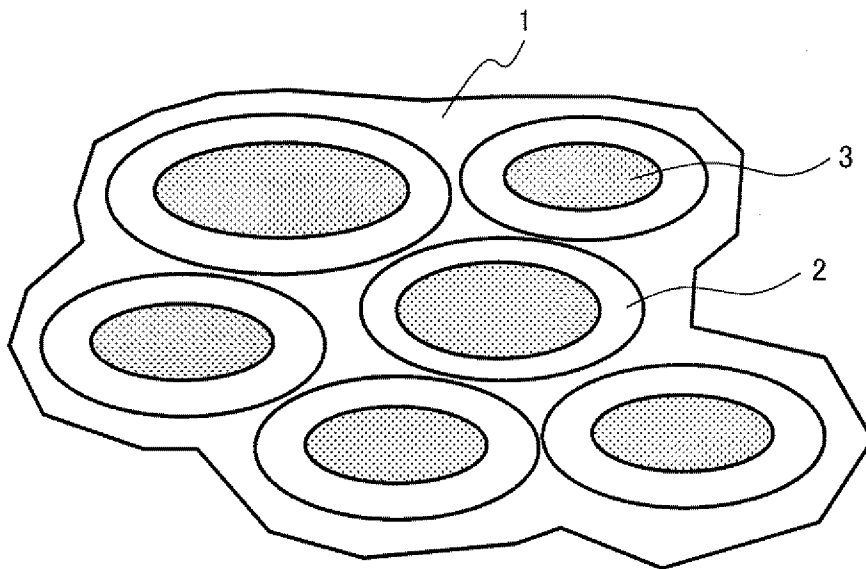
$\alpha - \text{Fe}$ 又は $\alpha - (\text{Fe}, \text{Co})$ と、 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ と、酸化ケイ素と、を含み、前記酸化ケイ素は、その結晶中にケイ素及び酸素以外の金属元素又は半金属元素を含み、前記 $\alpha - \text{Fe}$ 又は前記 $\alpha - (\text{Fe}, \text{Co})$ は、前記 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は前記 $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ 、及び前記酸化ケイ素に接する界面を有する磁性材料を作製するための原料である液であって、前記 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は前記 $\varepsilon - (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ の原料である鉄を含む塩と、前記酸化ケイ素の原料である有機金属化合物と、前記金属元素又は前記半金属元素の原料と、を混合したものであることを特徴とするコーティング液。

[請求項9]

前記金属元素又は前記半金属元素は、Al、Mg、Zr、Ti、Ca 及び Ba からなる群から選択されることを特徴とする請求項8記載のコーティング液。

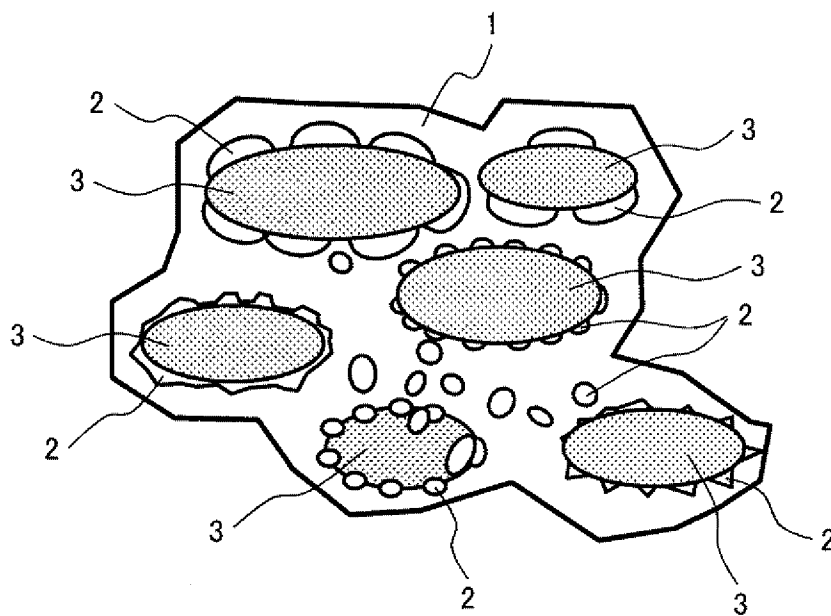
[図1A]

図 1A



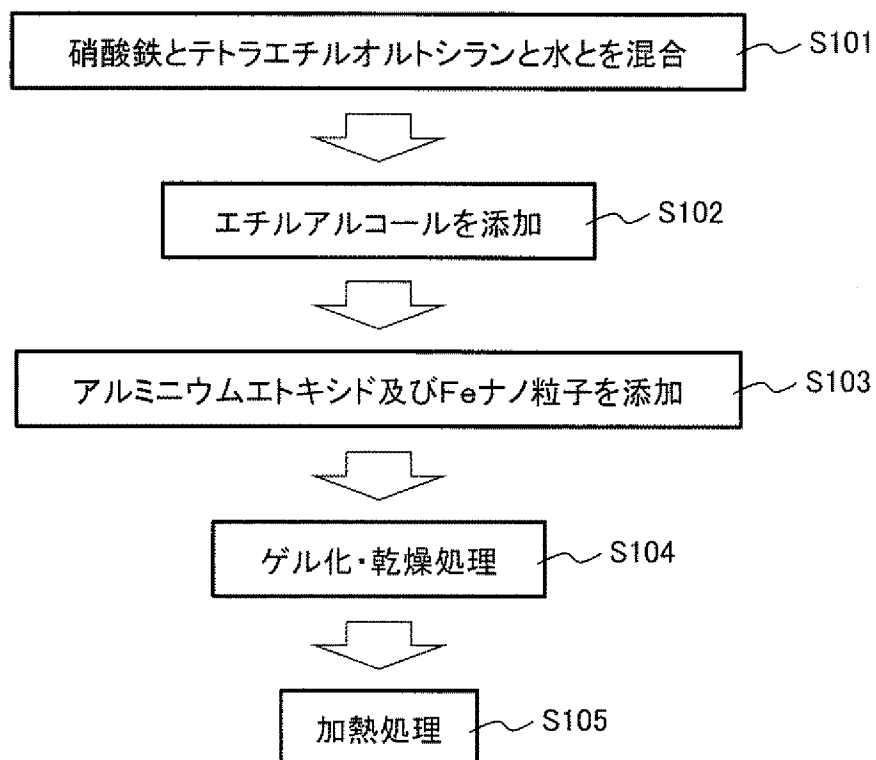
[図1B]

図 1B



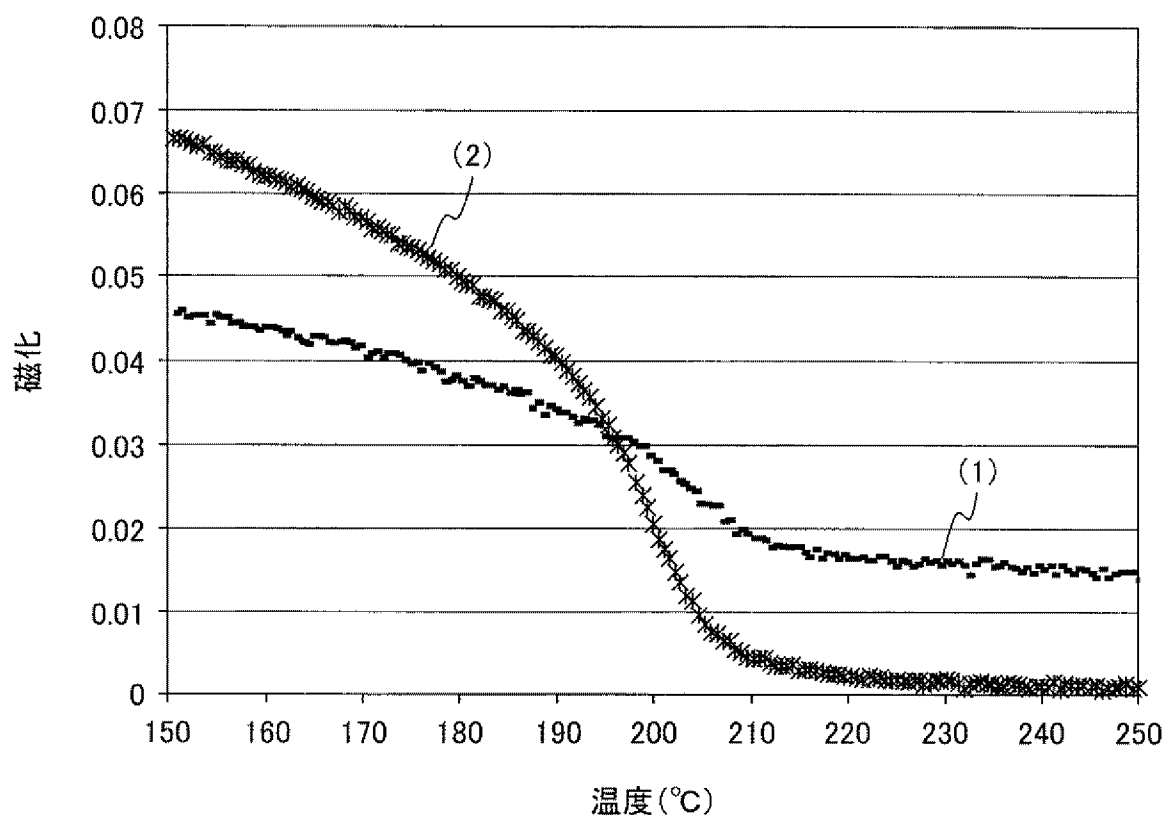
[図2]

図 2



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/11(2006.01)i, B22F1/02(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)

H01F1/00-1/117, H01F1/40, H01F41/00-41/04, H01F41/08-41/10, B22F1/00-9/30, C22C1/04-1/05, C22C5/00-25/00, C22C27/00-28/00, C22C30/00-30/06, C22C33/02, C22C35/00-45/10, C01G49/00-49/08

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2011-32496 A (TDK Corp.), 17 February 2011 (17.02.2011), claims 1 to 9; paragraphs [0016] to [0041]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-9
A	JP 2008-100871 A (The University of Tokyo), 01 May 2008 (01.05.2008), paragraphs [0021] to [0063] (Family: none)	1-9
A	JP 2012-209376 A (TDK Corp.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims 1 to 4; paragraphs [0014] to [0034]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2014 (17.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057377

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/101752 A1 (TDK Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims 1 to 9; paragraphs [0017] to [0057]; fig. 1 to 5-2 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F1/11(2006.01)i, B22F1/02(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. H01F1/00-1/117, H01F1/40, H01F41/00-41/04, H01F41/08-41/10, B22F1/00-9/30, C22C1/04-1/05, C22C5/00-25/00, C22C27/00-28/00, C22C30/00-30/06, C22C33/02, C22C35/00-45/10, C01G49/00-49/08

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 2011-32496 A (T D K株式会社) 2011.02.17, 【請求項1】－【請求項9】, 段落【0016】－【0041】, 【図1】－【図5】（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2008-100871 A (国立大学法人東京大学) 2008.05.01, 段落【021】－【0063】（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2012-209376 A (T D K株式会社) 2012.10.25, 【請求項1】－【請求項4】, 段落【0014】－【0034】, 【図1】－【図2】（ファミリーなし）	1-9

☒ 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

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

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100-8915

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）

田中 純一

5 D

9 0 7 4

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

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	W0 2012/101752 A1 (TDK株式会社) 2012.08.02, [請求項1] – [請求項9], 段落 [0017] – [0057], [図1] – [図5 – 2] (ファミリーなし)	1-9