(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 5 月 27 日(27.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/058801 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 21/06 (2006.01) *H01F 1/11* (2006.01)
H01F 1/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069581

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 18 日(18.11.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-294691 2008 年 11 月 18 日(18.11.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 呉 煥友(WU, Huanyou) [CN/JP]; 〒1910065 東京都日野市旭が丘四丁目３番２号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo (JP). 大森 智(OHMORI, Satoru) [JP/JP]; 〒1910065 東京都日野市旭が丘四丁目３番２号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo (JP). 伊藤 晴彦(ITOH, Haruhiko) [JP/JP]; 〒1910065 東京都日野市旭が丘四丁目３番２号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo (JP). 高橋 研(TAKAHASHI, Migaku) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平２丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 小川 智之(OGAWA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平２丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル青和特許法律事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: IRON NITRIDE MICROPARTICLES COMPRISING Fe16N2, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : Ｆｅ$_{16}$Ｎ$_2$を有する窒化鉄微粒子、及びその製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed are: iron nitride particles comprising $Fe_{16}N_2$; a process for producing iron nitride particles comprising $Fe_{16}N_2$ in a liquid phase; and a complex and a dispersion, each of which can be used as an intermediate for the process. Specifically disclosed are: iron nitride microparticles which comprise $Fe_{16}N_2$ and have an average particle diameter of 100 nm or less; a process for producing iron nitride particles comprising $Fe_{16}N_2$, which comprises (a) preparing a dispersion comprising an organic solvent and an iron complex dispersed in the organic solvent and (b) producing iron nitride particles comprising $Fe_{16}N_2$ from the iron complex; and a complex and a dispersion both of which can be used in the process.

(57) 要約: 【課題】Ｆｅ$_{16}$Ｎ$_2$を有する窒化鉄粒子、液相においてＦｅ$_{16}$Ｎ$_2$を有する窒化鉄粒子を製造する方法、並びにこのような方法のための中間体として用いることができる錯体及び分散液を提供する。【解決手段】平均粒子径が１００ｎｍ以下である、Ｆｅ$_{16}$Ｎ$_2$を有する窒化鉄微粒子とする。また、（ａ）有機溶媒中に鉄錯体が分散している分散液を提供すること、及び（ｂ）前記鉄錯体から、Ｆｅ$_{16}$Ｎ$_2$を有する窒化鉄粒子を生成することを含む、Ｆｅ$_{16}$Ｎ$_2$を有する窒化鉄粒子の製造方法とする。また更に、この方法に用いることができる錯体及び分散液とする。

WO 2010/058801 A1

明　細　書

発明の名称 ： $Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子、及びその製造方法に関する。また本発明は、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子の製造方法に用いることができる分散液に関する。

背景技術

[0002] 磁性粉末、例えば高密度記録媒体、磁性塗料、磁性トナー、磁性キャリアー等に適した磁性粉末として、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子が知られている。

[0003] このような$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子の製造に関しては、オキシ水酸化鉄等の還元によってα－Ｆｅを生成し、生成されたα－Ｆｅをアンモニア等によって気相で窒素化することが提案されている（特許文献１等）。

[0004] なお、液相において窒化鉄を合成するためには、鉄カルボニル錯体を原料として用い、この鉄カルボニル錯体を含有する有機溶媒に対してアンモニア等を導入することによって窒化鉄粒子を製造する方法が提案されている。このような液相法では、窒化鉄粒子を高い生産効率で得ることを期待できるものの、従来は比較的窒化の程度が大きいFe_3Nのみが得られていた（特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００８－１０３５５１０

特許文献2：特開平５－２８６７０５（特に段落００１４～００１７）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明では、平均粒子径が１００ｎｍ以下の$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を提供する。また、上記記載のように、窒化鉄粒子を製造する液相法では、

高い生産効率を期待できるものの、従来は比較的窒化の程度が大きいFe_3Nの生産のためにのみ考慮されていた。したがって本発明では、液相において$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を製造する方法、並びにこのような方法のための中間体として用いることができる錯体及び分散液を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本願発明者らは、下記の本発明に想到した。

[0008] 〈１〉平均粒子径が１００ｎｍ以下である、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子。

〈２〉飽和磁化が１４０ｅｍｕ／ｇ以上である、上記〈１〉項に記載の窒化鉄微粒子。

〈３〉平均粒子径が１０ｎｍ以下である、上記〈１〉又は〈２〉項に記載の窒化鉄微粒子。

〈４〉（ａ）有機溶媒中に鉄錯体が分散している分散液を提供すること、及び

（ｂ）上記鉄錯体から、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を生成すること、

を含む、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子の製造方法。

〈５〉上記鉄錯体が、アンモニア配位子及びカルボニル配位子を有する鉄アンモニアカルボニル錯体であり、且つ工程（ａ）で提供される上記分散液において、^{13}C－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）が、１以上である、上記〈４〉項に記載の方法。

〈６〉工程（ｂ）において、外部から窒素含有化合物を供給しないで、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を生成する、上記〈５〉項に記載の方法。

〈７〉^{13}C－ＮＭＲにおける上記鉄アンモニアカルボニル錯体のピークが２３１ｐｐｍ付近である、上記〈５〉又は〈６〉項に記載の方法。

〈８〉上記鉄アンモニアカルボニル錯体が、式$Fe_3(CO)_6(NH_3)_6$を有する、上記〈５〉～〈７〉項のいずれかに記載の方法。

〈９〉鉄カルボニル錯体を含有する有機溶媒、又は単独の鉄カルボニル錯

体に、アンモニア又はアンモニア発生化合物を導入し、それによって上記鉄カルボニル錯体のカルボニル配位子の一部をアンモニア配位子で交換して、上記鉄アンモニアカルボニル錯体を生成する、上記〈５〉～〈８〉項のいずれかに記載の方法。

〈１０〉生成した鉄アンモニアカルボニル錯体が沈殿する条件で、上記鉄アンモニアカルボニル錯体の生成を行う、上記〈９〉項に記載の方法。

〈１１〉生成した上記鉄アンモニアカルボニル錯体を他の部分から分離して、有機溶媒中に再分散させることによって、工程（ａ）で用いられる上記分散液を得る、上記〈９〉又は〈１０〉項に記載の方法。

〈１２〉上記鉄アンモニアカルボニル錯体の生成において、鉄カルボニル錯体が有機溶媒中に分散している上記分散液、又は単独の上記鉄カルボニル錯体を、８０℃～２００℃の温度に加熱する、上記〈９〉～〈１１〉項のいずれかに記載の方法。

〈１３〉工程（ａ）で提供される上記分散液が、第１～第３級アミンからなる群より選択される界面活性剤を更に含有している、上記〈１〉～〈１２〉項のいずれかに記載の方法。

〈１４〉工程（ｂ）において、上記分散液を８０℃～２００℃の温度に加熱する、上記〈１〉～〈１３〉項のいずれかに記載の方法。

〈１５〉式$Fe_3(CO)_6(NH_3)_6$を有する、鉄アンモニアカルボニル錯体。

〈１６〉$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子の製造に用いられる、上記〈１５〉項に記載の鉄アンモニアカルボニル錯体。

〈１７〉^{13}C－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）が、１以上である、鉄アンモニアカルボニル錯体が有機溶媒中に分散している分散液。

〈１８〉$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子の製造に用いられる、上記〈１７〉項に記載の分散液。

発明の効果

[0009] 本発明の窒化鉄粒子は、大きい飽和磁化の値を有し、したがって磁性粉末としての用途で使用することができる。また、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を製造する本発明の方法によれば、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を効果的に製造することができる。また更に、本発明の錯体及び分散液は、このような本発明の方法のための中間体として用いることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、実施例１で得られた鉄アンモニアカルボニル錯体についての^{13}Ｃ－ＮＭＲによる分析結果を示す図である。

[図2]図２は、実施例及び比較例で得られた窒化鉄粒子について測定された磁化（３００Ｋ）の値を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 〈$Fe_{16}N_2$を有する本発明の窒化鉄微粒子〉

$Fe_{16}N_2$を有する本発明の窒化鉄微粒子は、平均粒子径が、１００ｎｍ以下、５０ｎｍ以下、又は１０ｎｍ以下であってよく、特に５ｎｍ以上１０ｎｍ以下である。

[0012] また、本発明の窒化鉄微粒子は、１４０ｅｍｕ／ｇ以上、１５０ｅｍｕ／ｇ以上、１６０ｅｍｕ／ｇ以上、又は１７０ｅｍｕ／ｇ以上の飽和磁化を有することができる。

[0013] なお、本発明の窒化鉄微粒子に$Fe_{16}N_2$と共に含有されている可能性がある鉄系材料としては、α－Ｆｅ、Fe_3O_4、Fe_3Nが考えられる。ここで、これらの鉄系材料の飽和磁化の値は、以下の通りであることが知られている。

[0014]

[表1]

表１：鉄系材料の飽和磁化の値

	飽和磁化 (emu/g) (@ 300K)	形態	出典
Fe	114	微粒子	気相法(Ar雰囲気)により生成
Fe_3O_4	92	粉体	'磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術' (株)総合技術センター発行　第49項
Fe_3N	138	粉体	埼玉大学/共同印刷　共同研究報告書 (2000年度)
$Fe_{16}N_2$	243	薄膜	J. Phys. :Condens. Matter 6 (1994) L23. J. M. D. Coey
	310	薄膜	J. Appl. Phys. 75 (1994) 5870 X. Boa

[0015] 本発明の窒化鉄微粒子は、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を製造する本発明の方法によって製造することができる。また、本発明の窒化鉄微粒子は、磁性粉末としての用途で使用することができる。

[0016] 〈$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を製造する本発明の方法〉

$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を製造する本発明の方法は、（ａ）有機溶媒中に鉄錯体が分散している分散液を提供すること、及び（ｂ）この鉄錯体から、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を生成することを含む。

[0017] この本発明の方法では、反応条件を選択して窒化鉄粒子の窒素化の程度を調節することによって、鉄錯体から、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を生成することができる。また、この本発明の方法では、反応条件を選択して、平均粒子径が１００ｎｍ以下、５０ｎｍ以下、又は１０ｎｍ以下、例えば５ｎｍ以上１０ｎｍ以下の窒化鉄微粒子を製造することができる。

[0018] 工程（ａ）で提供される分散液に含有される有機溶媒としては、使用する鉄錯体を分散させて保持することができる任意の有機溶媒を用いることができる。この有機溶媒としては例えば、炭化水素、特にC_{10}～C_{30}の炭化水素（例えばC_{10}～C_{20}の炭化水素）、より特にケロシンを用いることができる。

[0019] 工程（ａ）で提供される分散液に含有される鉄錯体としては、任意の鉄錯

体を用いることができ、例えばカルボニル配位子、アンモニア配位子、及び／又はアミン配位子を有する鉄錯体、特にカルボニル配位子及びアンモニア配位子の組み合わせを有する鉄アンモニアカルボニル錯体を用いることができる。

[0020] 工程（ｂ）においては、窒素源として、窒素原子を有する配位子、及び／又は外部から供給される窒素含有化合物、例えばアンモニアを利用することができる。窒素原子を有する配位子としては、例えばアンモニア配位子又はアミン配位子、特にアンモニア配位子を挙げることができる。また、窒素源として外部から供給されるアンモニアを用いる場合、アンモニア自体を直接に外部から供給するだけでなく、アンモニアを発生させるアンモニア発生化合物を外部から供給して、分散液中においてアンモニアを発生させることもできる。

[0021] 工程（ａ）で提供される分散液は、鉄錯体の分散性を改良するために界面活性剤を更に含有することができる。この界面活性剤としては例えば、第１～第３級アミン、特にC_{10}～C_{30}の炭化水素基を有する第１級アミン、より特にC_{10}～C_{30}のアルキル基を有する第１級アミン、更により特にオレイルアミンを挙げることができる。

[0022] 工程（ｂ）においては、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子の生成を促進するために、分散液を加熱することができ、例えば分散液を８０℃～２００℃、特に１２０℃～２００℃の温度に加熱することができる。

[0023] 〈$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を製造する本発明の方法－鉄アンモニアカルボニル錯体を用いる態様〉

$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を製造する本発明の方法の１つの態様では、鉄錯体として、アンモニア配位子及びカルボニル配位子を有する鉄アンモニアカルボニル錯体を用い、且つ工程（ａ）で提供される分散液において、^{13}C－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）が、１以上であってよい。ここでこの比は例えば、２以上、３以上、４以上、５以上、

６以上、８以上、又は１０以上であってよい。

[0024] この態様でのように、^{13}Ｃ－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）が比較的大きいことは、分散液における鉄アンモニアカルボニル錯体の存在比が比較的大きいことを意味している。分散液における鉄アンモニアカルボニル錯体の存在比が十分に大きい場合、工程（ｂ）において、窒素源として、アンモニア配位子を利用することができ、したがって外部から比較的少量の窒素含有化合物のみを供給して、又は外部から窒素含有化合物を供給しないで、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を得ることができる。

[0025] ^{13}Ｃ－ＮＭＲにおける鉄アンモニアカルボニル錯体のピークとしては、２３１ｐｐｍ付近のピークを観察することができる。なお、^{13}Ｃ－ＮＭＲにおける鉄カルボニル錯体のピークは、２１２ｐｐｍ付近に現れる。なお、この鉄アンモニアカルボニル錯体は、式$Fe_3(CO)_6(NH_3)_6$を有するものであってよい。

[0026] 〈$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を製造する本発明の方法－鉄アンモニアカルボニル錯体を用いる態様－鉄アンモニアカルボニル錯体の製造〉

鉄アンモニアカルボニル錯体の製造のためには、鉄カルボニル錯体を含有する有機溶媒、又は単独の鉄カルボニル錯体に、アンモニア又はアンモニア発生化合物を導入し、それによって鉄カルボニル錯体のカルボニル配位子の一部をアンモニア配位子で交換することができる。

[0027] 鉄アンモニアカルボニル錯体の生成を促進するために、鉄アンモニアカルボニル錯体の生成を加熱条件で行うことができ、例えば鉄アンモニアカルボニル錯体の生成を８０℃～２００℃、特に１２０℃～２００℃の温度で行うことができる。

[0028] また、鉄アンモニアカルボニル錯体の生成においては、生成した鉄アンモニアカルボニル錯体が沈殿する条件、例えば鉄カルボニル錯体を含有する有機溶媒、又は単独の鉄カルボニル錯体が、界面活性剤を実質的に含有していない条件で行うことができる。鉄カルボニル錯体がケロシンのような有機溶

媒に溶解するのに対して、生成物である鉄アンモニアカルボニル錯体はケロシンのような有機溶媒に対して不溶性であるので、この場合には、生成した鉄アンモニアカルボニル錯体の分離が容易になる。ただし、必要に応じて、界面活性剤を用いて、生成した鉄アンモニアカルボニル錯体を有機溶媒中に分散させることもできる。

[0029] 界面活性剤を含有する条件、及び界面活性剤を含有しない条件のいずれにおいて鉄アンモニアカルボニル錯体を生成する場合にも、生成した鉄アンモニアカルボニル錯体を他の部分から分離し、随意に精製、乾燥等を行った後で、有機溶媒中に再分散させることによって、工程（ａ）で用いられる分散液を得ることができる。この場合には、^{13}Ｃ－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）を比較的大きくすること、すなわち分散液における鉄アンモニアカルボニル錯体の存在比を比較的大きくすることが容易に達成できる。

[0030] 〈本発明の鉄アンモニアカルボニル錯体〉

本発明の鉄アンモニアカルボニル錯体は、式$Fe_3(CO)_6(NH_3)_6$を有する。

[0031] この本発明の鉄アンモニアカルボニル錯体は、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子の製造のための中間体として用いることができ、特に$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子を製造する本発明の方法のための中間体として用いることができる。この本発明の分散液は、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子を製造する本発明の方法に関して上記で説明したようにして、製造することができる。

[0032] 〈鉄カルボニル錯体が有機溶媒中に分散している本発明の分散液〉

本発明の分散液は、^{13}Ｃ－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）が、１以上である、鉄アンモニアカルボニル錯体が有機溶媒中に分散している分散液である。ここで、この比は例えば、２以上、３以上、４以上、５以上、６以上、８以上、又は１０以上であってよい。

[0033] この本発明の分散液は、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子の製造のための中間体として用いることができ、特に$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子を製造する本発明の方法のための中間体として用いることができる。この本発明の分散液は、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子を製造する本発明の方法に関して上記で説明したようにして、製造することができる。

実施例

[0034] 《飽和磁化の測定》

以下の実施例において、飽和磁化は、窒化鉄微粒子中に含まれる鉄の単位質量あたりの飽和磁化の値（ｅｍｕ／ｇ）として表している。ここで、この飽和磁化の値は、ＳＱＵＩＤ（超伝導量子干渉素子）を用いて３００Ｋにおいて測定した。また、鉄の質量は、蛍光Ｘ線分析（ＸＲＦ）の結果から算出した。このようにして得られた飽和磁化値を、得られた鉄の質量の値で割って、その窒化鉄超微粒子中に含まれる鉄の単位質量あたりの飽和磁化（ｅｍｕ／ｇ）を算出した。

[0035] 具体的には、窒化鉄微粒子の飽和磁化の大きさは下記のようにして測定した。すなわち、アルゴン雰囲気のグローブボックス内において、窒化鉄微粒子のコロイド溶液をアセトンで洗浄後、ケロシンに再分散させ（３０ｍｇ）、これを石英管（直径：５ｍｍ、内径：３ｍｍ）に入れ、エポキシ樹脂で蓋をして、測定サンプルとした。この測定サンプルを超伝導量子干渉素子（ＳＱＵＩＤ）磁束計（ＱＵＡＮＴＯＭ　ＤＥＳＩＧＮ社製ＭＰＭＳ－５）にセットし、測定温度（３００Ｋ）において磁化の測定を行った。測定磁界範囲は－４６～＋４６ｋＯｅとし、＋４６ｋＯｅでの磁化の測定値を飽和磁化とした。

[0036] 《実施例１》

〈鉄アンモニアカルボニル錯体の生成〉

この実施例では、下記に概略を示す反応経路で、鉄アンモニアカルボニル錯体を製造した：

$Fe(CO)_5$ ＋ NH_3 → 鉄アンモニアカルボニル錯体

[0037] 具体的にはこの実施例では、４．８ｇの鉄カルボニル錯体（Ｆｅ（ＣＯ）$_5$）を、溶媒としての４５ｍｌのケロシンに加えて鉄カルボニル錯体含有溶液を得た。その後、このようにして得られた鉄カルボニル錯体含有溶液を、４時間にわたって１１０℃の温度に加熱しながら、アンモニア（NH_3）を１００ｍｌ／分の量でバブリングによって供給して、鉄アンモニアカルボニル錯体を生成して沈殿物として得た。すなわち、鉄カルボニル錯体がケロシンに溶解するのに対して、得られた鉄アンモニアカルボニル錯体はケロシンに対して不溶性であり、沈殿物として析出した。

[0038] 得られた鉄アンモニアカルボニル錯体を溶媒としてのケロシンから分離し、アルゴン雰囲気のグローブボックス内において１５０ｍｌのヘキサンで遠心洗浄を３回（ヘキサン５０ｍｌ×３回）行って、鉄カルボニル錯体を除去し、乾燥して、鉄アンモニアカルボニル錯体を粉末状の生成物として得た。

[0039] 粉末状の生成物についてのＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光分析）を行って、生成物がアンモニア配位子（NH_3）を有していることを確認した。また、ＧＣ－ＭＳ（ガスクロマトグラフ質量分析）を行って、生成物がアンモニア配位子（NH_3）及びカルボニル配位子（ＣＯ）を有していることを確認した。また、ＭＳ（質量分析）を行って、生成物の分子量が約４３８であることを確認した。これらの分析の結果からは、生成物が式$Fe_3(CO)_6(NH_3)_6$（分子量（計算値）：４３８）を有する鉄アンモニアカルボニル錯体であると考えられる。

[0040] 粉末状の生成物についての^{13}C－ＮＭＲの結果を図１に示す。図１からは、得られた粉末状の生成物において、^{13}C－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）が、約８であることが理解される。

[0041] 〈窒化鉄粒子の生成〉

上記のようにして得た粉末状の鉄アンモニアカルボニル錯体を用い、下記に概略を示す反応経路で、アンモニアの添加を行わずに、窒化鉄粒子を生成した：

鉄アンモニアカルボニル錯体　＋　オレイルアミン（界面活性剤）

＋　ケロシン（溶媒）

→　窒化鉄粒子

[0042] 具体的にはこの実施例では、実施例１において得られた０．１ｇの粉末状の生成物（鉄アンモニアカルボニル錯体）を、０．１２ｇのオレイルアミン（界面活性剤として）を含有する１０ｍｌのケロシン（溶媒として）に分散させて、鉄アンモニアカルボニル錯体分散液を得た。その後、このようにして得られた鉄アンモニアカルボニル錯体分散液を、２時間にわたって１８０℃の温度に加熱して、窒化鉄粒子を生成した。

[0043] ＳＱＵＩＤによる測定によれば、得られた窒化鉄粒子の飽和磁化（３００Ｋ）は、１６６ｅｍｕ／ｇであった（図２）。鉄系材料の飽和磁化の値に関する上記の表１によれば、この窒化鉄粒子の飽和磁化の値は、この窒化鉄粒子が$Fe_{16}N_2$を有することを意味する。電子顕微鏡による観察によれば、得られた窒化鉄粒子は、粒子径約９ｎｍの球形の形状を有していた。また、得られた窒化鉄粒子についての電子線回折分析による測定結果を、下記の表２に示す。

[0044] [表2]

表２：実施例１の電子線回折分析結果

測定値		$Fe_{16}N_2$（標準データ）	
リング番号	面間隔[Å]	面間隔[Å]	強度
Ｒ１	2.535		
Ｒ２	2.188		
Ｒ３	2.114	2.116（202）	100
Ｒ４	2.033	2.022（220）	51
Ｒ５	1.495		

[0045] 《実施例２》

〈鉄アンモニアカルボニル錯体の生成〉

この実施例では、鉄アンモニアカルボニル錯体の遠心洗浄を、３回（ヘキ

サン５０ｍｌ×３回）ではなく、５回（ヘキサン５０ｍｌ×５回）行ったことを除いて、実施例１と同様にして、鉄アンモニアカルボニル錯体を粉末状の生成物として得た。

[0046] 粉末状の生成物についての^{13}Ｃ－ＮＭＲでは、鉄アンモニアカルボニル錯体のピークのみが検出され、鉄カルボニル錯体のピークが検出されなかった。すなわち、粉末状の生成物の^{13}Ｃ－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）は、実質的に無限大（∞）であった。

[0047] 〈窒化鉄粒子の生成〉

上記のようにして得た粉末状の鉄アンモニアカルボニル錯体から、実施例１と同様にして、窒化鉄粒子を生成した。

[0048] ＳＱＵＩＤによる測定によれば、得られた窒化鉄粒子の飽和磁化（３００Ｋ）は、１７８ｅｍｕ／ｇであった（図２）。鉄系材料の飽和磁化の値に関する上記の表１によれば、この窒化鉄粒子の飽和磁化の値は、この窒化鉄粒子が$Fe_{16}N_2$を有することを意味する。電子顕微鏡による観察によれば、得られた窒化鉄粒子は、粒子径約９ｎｍの球形の形状を有していた。

[0049] 《実施例３》

〈鉄アンモニアカルボニル錯体の生成〉

この実施例では、鉄アンモニアカルボニル錯体の遠心洗浄を、３回（ヘキサン５０ｍｌ×３回）ではなく、１回（ヘキサン５０ｍｌ×１回）行ったことを除いて、実施例１と同様にして、鉄アンモニアカルボニル錯体を粉末状の生成物として得た。

[0050] 粉末状の生成物の^{13}Ｃ－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）が、約３であった。

[0051] 〈窒化鉄粒子の生成〉

上記のようにして得た粉末状の鉄アンモニアカルボニル錯体から、実施例１と同様にして、窒化鉄粒子を生成した。

[0052] ＳＱＵＩＤによる測定によれば、得られた窒化鉄粒子の飽和磁化（３００Ｋ）は、１５８ｅｍｕ／ｇであった（図２）。鉄系材料の飽和磁化の値に関する上記の表１によれば、この窒化鉄粒子の飽和磁化の値は、この窒化鉄粒子が$Fe_{16}N_2$を有することを意味する。電子顕微鏡による観察によれば、得られた窒化鉄粒子は、粒子径約８ｎｍの球形の形状を有していた。

[0053] 《比較例》

〈鉄アンモニアカルボニル錯体の生成〉

この実施例では、鉄アンモニアカルボニル錯体の遠心洗浄を行わなかったことを除いて、実施例１と同様にして、鉄アンモニアカルボニル錯体を粉末状の生成物として得た。

[0054] 粉末状の生成物についての^{13}C－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）は、約０．４であった。

[0055] 〈窒化鉄粒子の生成〉

上記のようにして得た粉末状の鉄アンモニアカルボニル錯体から、実施例１と同様にして、窒化鉄粒子を生成した。

[0056] ＳＱＵＩＤによる測定によれば、得られた窒化鉄粒子の飽和磁化（３００Ｋ）は、２７ｅｍｕ／ｇであった。電子顕微鏡による観察によれば、繊維状の生成物と粒径約７ｎｍの球形の形状の窒化鉄粒子が観察された。繊維状の生成物は、鉄カルボニル錯体種由来の生成物であると考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 平均粒子径が１００ｎｍ以下である、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子。

[請求項2] 飽和磁化が１４０ｅｍｕ／ｇ以上である、請求項１に記載の窒化鉄微粒子。

[請求項3] 平均粒子径が１０ｎｍ以下である、請求項１又は２に記載の窒化鉄微粒子。

[請求項4] （ａ）有機溶媒中に鉄錯体が分散している分散液を提供すること、及び

（ｂ）前記鉄錯体から、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を生成すること、

を含む、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子の製造方法。

[請求項5] 前記鉄錯体が、アンモニア配位子及びカルボニル配位子を有する鉄アンモニアカルボニル錯体であり、且つ工程（ａ）で提供される前記分散液において、^{13}C－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）が、１以上である、請求項４に記載の方法。

[請求項6] 工程（ｂ）において、外部から窒素含有化合物を供給しないで、$Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄粒子を生成する、請求項５に記載の方法。

[請求項7] ^{13}C－ＮＭＲにおける前記鉄アンモニアカルボニル錯体のピークが２３１ｐｐｍ付近である、請求項５又は６に記載の方法。

[請求項8] 前記鉄アンモニアカルボニル錯体が、式$Fe_3(CO)_6(NH_3)_6$を有する、請求項５～７のいずれかに記載の方法。

[請求項9] 鉄カルボニル錯体を含有する有機溶媒、又は単独の鉄カルボニル錯体に、アンモニア又はアンモニア発生化合物を導入し、それによって前記鉄カルボニル錯体のカルボニル配位子の一部をアンモニア配位子で交換して、前記鉄アンモニアカルボニル錯体を生成する、請求項５～８のいずれかに記載の方法。

[請求項10] 生成した鉄アンモニアカルボニル錯体が沈殿する条件で、前記鉄アンモニアカルボニル錯体の生成を行う、請求項９に記載の方法。

[請求項11] 生成した前記鉄アンモニアカルボニル錯体を他の部分から分離して、有機溶媒中に再分散させることによって、工程（ａ）で用いられる前記分散液を得る、請求項９又は１０に記載の方法。

[請求項12] 前記鉄アンモニアカルボニル錯体の生成において、鉄カルボニル錯体が有機溶媒中に分散している前記分散液、又は単独の前記鉄カルボニル錯体を、８０℃～２００℃の温度に加熱する、請求項９～１１のいずれかに記載の方法。

[請求項13] 工程（ａ）で提供される前記分散液が、第１～第３級アミンからなる群より選択される界面活性剤を更に含有している、請求項１～１２のいずれかに記載の方法。

[請求項14] 工程（ｂ）において、前記分散液を８０℃～２００℃の温度に加熱する、請求項１～１３のいずれかに記載の方法。

[請求項15] 式$Fe_3(CO)_6(NH_3)_6$を有する、鉄アンモニアカルボニル錯体。

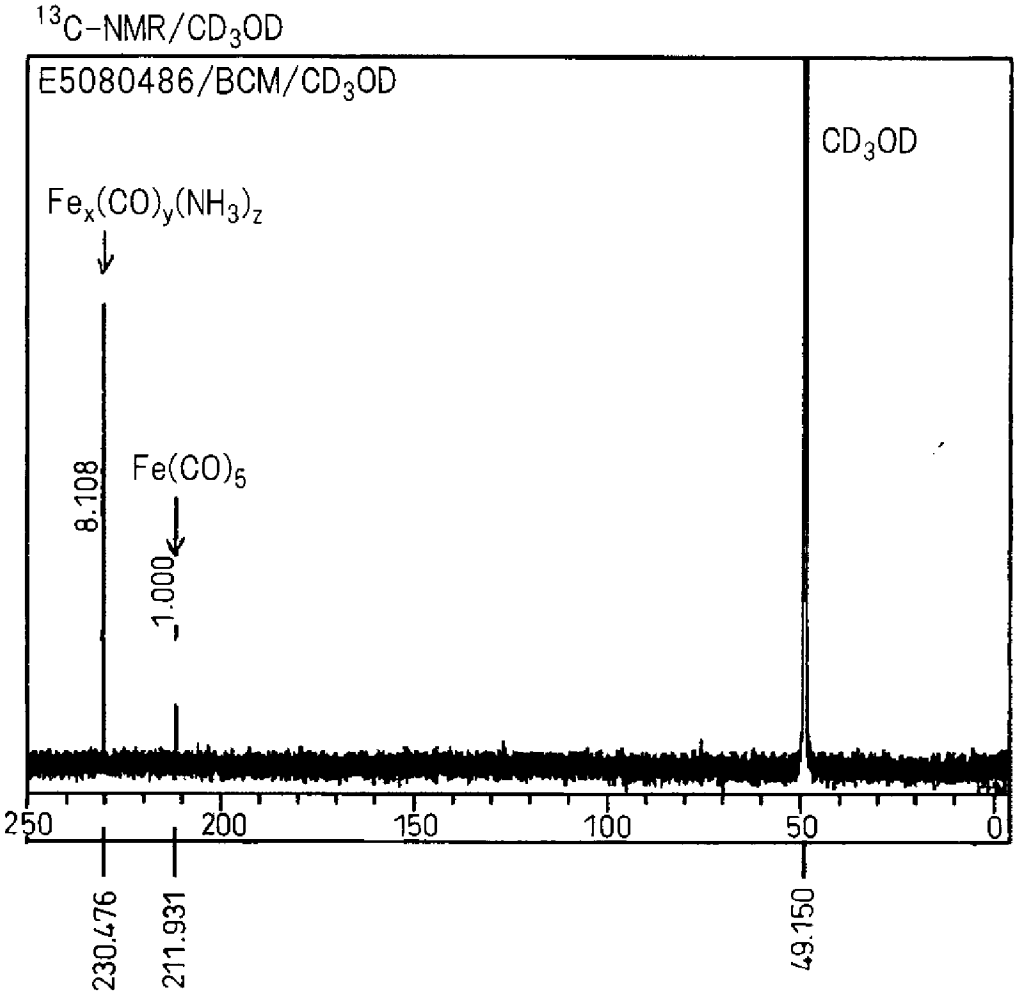
[請求項16] $Fe_{16}N_2$を有する窒化鉄微粒子の製造に用いられる、請求項１５に記載の鉄アンモニアカルボニル錯体。

[請求項17] ^{13}C－ＮＭＲによる鉄アンモニアカルボニル錯体と鉄カルボニル錯体とのピークの積分比（鉄アンモニアカルボニル錯体／鉄カルボニル錯体）が、１以上である、鉄アンモニアカルボニル錯体が有機溶媒中に分散している分散液。

[請求項18] $Fe_{16}N_2$相を有する窒化鉄微粒子の製造に用いられる、請求項１７に記載の分散液。

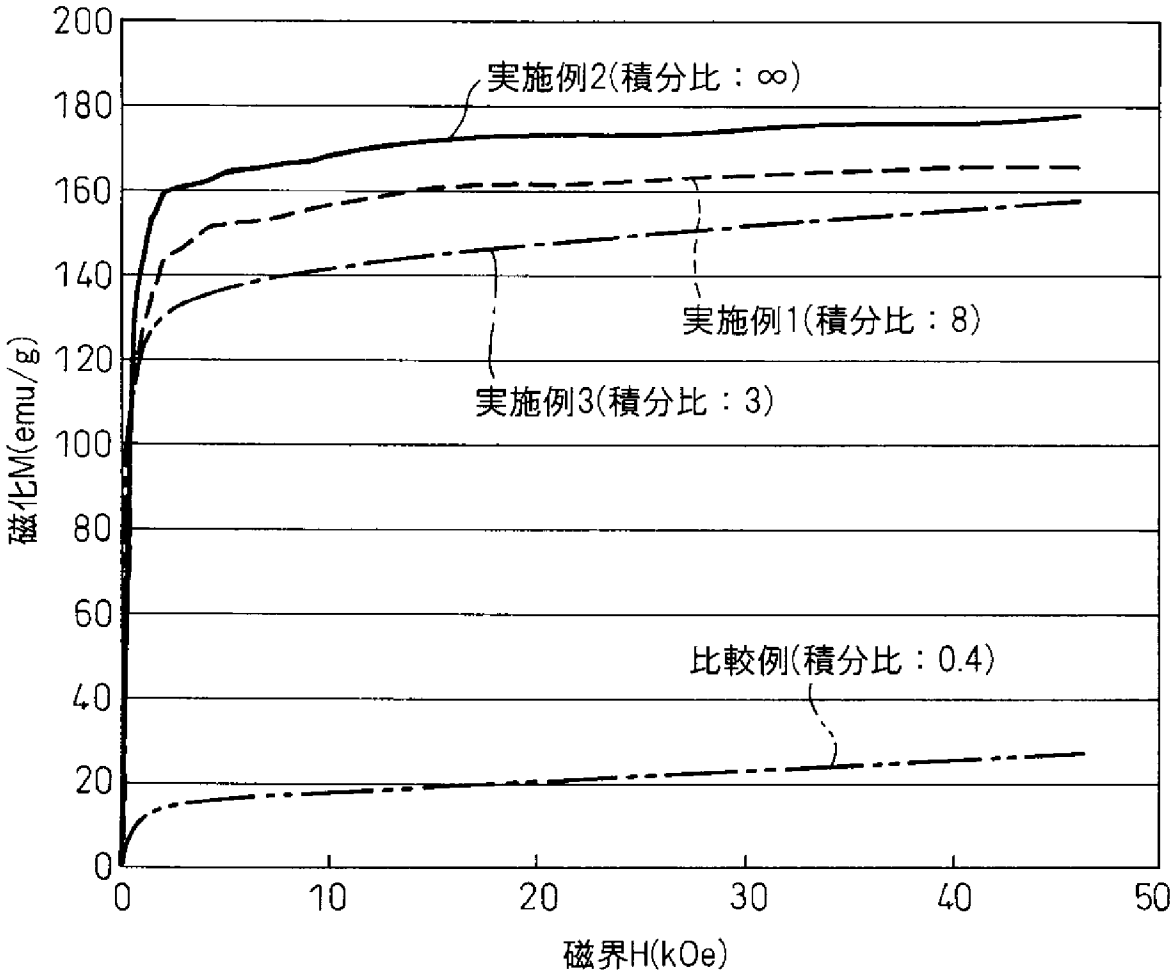
[図1]

Fig.1


^{13}C-NMR/CD_3OD
E5080486/BCM/CD_3OD
CD_3OD
$Fe_x(CO)_y(NH_3)_z$
$Fe(CO)_5$
8.108
1.000
250
200
150
100
50
0
230.476
211.931
49.150

[図2]

Fig.2


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
磁化M(emu/g)
0
10
20
30
40
50
磁界H(kOe)
実施例2(積分比：∞)
実施例1(積分比：8)
実施例3(積分比：3)
比較例(積分比：0.4)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/069581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B21/06(2006.01)i, *H01F1/06*(2006.01)i, *H01F1/11*(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)
C01B21/06, H01F1/06, H01F1/11

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-36183 A (Fujifilm Holdings Corp.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; table 1 & US 2006/0283290 A1	1-3 1-18
Y	JP 6-132110 A (Director General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 13 May 1994 (13.05.1994), claims; page 2, right column, line 10 to page 4, left column, line 17 (Family: none)	1-18

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 December, 2009 (25.12.09)	12 January, 2010 (12.01.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/069581

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-188704 A (Director General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 07 July 1992 (07.07.1992), page 1, left column, line 18 to page 2, lower left column, line 16 & US 5180512 A	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/069581

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 cannot be considered to be a special technical feature, since the invention is described in the document 1 and does not make contribution over the prior art.

Therefore, the present application involves a plurality of inventions including main inventions defined in claims 1, 2, 3, 13, 14 and does not satisfy the requirement of unity of invention.

Document 1: JP 2007-36183 A (Fujifilm Holdings Corp.), 8 February 2007 (08.02.2007), claims, table 1, & US 2006/0283290 A1

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６９５８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B21/06(2006.01)i, H01F1/06(2006.01)i, H01F1/11(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B21/06, H01F1/06, H01F1/11

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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(JDreamII), JST7580(JDreamII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2007-36183 A（富士フイルムホールディングス株式会社） 2007.02.08, 特許請求の範囲、表１ & US 2006/0283290 A1	1-3 1-18
Y	JP 6-132110 A（科学技術庁金属材料技術研究所長）1994.05.13, 特許請求の範囲、第２頁右欄１０行目～第４頁左欄１７行目（ファミリーなし）	1-18
Y	JP 4-188704 A（科学技術庁金属材料技術研究所長）1992.07.07, 第１頁左欄１８行目～第２頁左下欄１６行目 & US 5180512 A	1-18

☐　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	国際調査報告の発送日
２５．１２．２００９	１２．０１．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３９４５
岡本　恵介
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６９５８１

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明は、文献１に記載された発明であり、先行技術に対して貢献を明示する発明ではないことから、特別な技術的特徴とはなり得ない。

してみれば、本出願は、請求項１、２、３、１３、１４からなる主発明を含む複数の発明を包含するものであり、単一性の要件を充足するものではない。

文献１：JP 2007-36183 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2007.02.08, 特許請求の範囲、表１ & US 2006/0283290 A1

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。