

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)）

明 細 書

発明の名称：複合磁性粉体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、複合磁性粉体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 磁性材料の分野において製品の高性能化やデータの大容量化の要望が大きくなり、材料の高性能化の研究が活発に行われている。それに伴い、高保磁力化や高磁化を目指した磁性材料の開発が行われている。

[0003] そのうち、保磁力が、例えば10kOe以上の磁性粉体として、ネオジ鉄ボロン、窒化サマリウム鉄、白金鉄および結晶構造がイプシロン型の酸化鉄(ϵ -Fe₂O₃)などが挙げられる。これらの磁性粉体のうち、磁性粒子がネオジ鉄ボロンや窒化サマリウム鉄などで形成される場合、ネオジ鉄ボロンや窒化サマリウム鉄などを高温で均質に合金化して得たインゴットを最終的に粉砕して得ているため、ミクロンオーダーのサイズの粒子が多い。磁性粒子が白金鉄で形成される場合、白金族元素を主要構成要素として大量に含むため、資源リスクや製造コストが増大する。

[0004] 一方、磁性粒子が ϵ -Fe₂O₃で形成される場合、酸化鉄は低廉な材料であるため、資源リスクを回避しながら製造コストをかけずに磁性粒子を製造することができる。 ϵ -Fe₂O₃を用いて磁性粒子を製造する方法として、例えば、 ϵ -Fe₂O₃をシリカキセロゲルより製造する方法が提案されている(例えば、非特許文献1参照)。

[0005] また、粒子サイズが5~40nmの ϵ -Fe₂O₃の磁性粒子を製造する技術が提案されている(例えば、非特許文献2参照)。非特許文献2には、 ϵ -Fe₂O₃の粒子サイズが7.5nm以上の時に強磁性に相転移することが記載されている。

[0006] さらに、磁性粒子の磁気特性を向上させるため、様々な元素を ϵ -Fe₂O₃またはFeの一部と置換する方法が提案されている(例えば、特許文献1、2

、3、および非特許文献3など参照)。

[0007] 例えば、特許文献1では、酸化鉄の一部をロジウムで置換することにより、室温で31kOeの保磁力を得る方法が開示されている。

[0008] 特許文献2では、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の鉄イオンの一部をガリウムイオンで置換した、一般式 $\epsilon - \text{Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ (ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.67$)で表されるナノ微粒子(粒径30nm)を製造する方法が提案されている。特許文献2には、このナノ微粒子が、ガリウムの置換量に応じて30GHzから150GHzまでの高い周波数領域でミリ波を有効かつ選択的に吸収することが記載されている。

[0009] 特許文献3には、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の合成における鉄化合物粒子中へのバリウムなどのアルカリ土類金属を形状保持剤として添加して、棒状の $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ を得ることが記載されている。

[0010] 特許文献4には、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ に他の元素を加えて、粒度分布は狭く、かつ磁気記録特性に寄与しない粒子の含有量は少なくすることで、保磁力分布が狭く、磁気記録媒体の高記録密度化に適した鉄系酸化物磁性粒子粉が得られることが開示されている。特許文献4では、一般式 $\epsilon - \text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{Fe}_{2-x-y-z}\text{O}_3$ (ただし、AはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$)で表される鉄系酸化物が用いられる。

[0011] 特許文献5では、鉄系酸化物磁性粉に、AlイオンおよびYイオンの一種または二種の水酸化物もしくは含水酸化物を被着させることにより、製造プロセス中での固液分離が良好で、塗料中での分散性の良好、かつ水溶性アルカリ金属の溶出量が少ない表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉が得られることが記載されている。

[0012] また非特許文献4によると、 ϵ 酸化鉄にコバルトを数%ドーピングして磁化を上げた試みを報告している。

[0013] 一方、スピネル型のコバルトフェライトはマグネタイトや他のフェライト

と比較して際立って大きな結晶磁気異方性と磁気弾性効果を示すことが古くから知られている。(非特許文献5)コバルトフェライトに関する特許文献として、磁性粉およびその製造方法、ならびに磁気記録媒体およびその製造方法に関するものがあり、放射線を使った保磁力のばらつきが小さい磁性粉およびその製造方法を示している。(特許文献6)

[0014] さらに特許文献7にはガラスの成分とスピネルフェライト成分を溶融、急冷してアモルファス体を形成して、これを熱処理して磁性粒子を製造している。また、非特許文献6では、液相合成によって平均粒径22.5nmで飽和磁化69.9emu/g,保磁力17850eの CoFe_2O_4 粒子を合成している。

[0015] また、特許文献8ではイプシロン酸化鉄を含む磁性体において、磁気特性に優れた磁性体を得るために、超常磁性 Fe_3O_4 をケイ素化合物によって被覆する工程、被覆した超常磁性 Fe_3O_4 を酸化雰囲気中で熱処理して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の複相とするプロセスを経て、熱処理した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の複相をアルカリ溶液によってケイ素化合物を溶解することで抽出して、それぞれ備えた複合磁性体の製造方法及びその関連技術を提供している。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：特許第5408593号公報
特許文献2：特許第4859791号公報
特許文献3：特許第5071902号公報
特許文献4：特開2016-130208号公報
特許文献5：特開2016-169148号公報
特許文献6：特願2017-566956号公報
特許文献7：国際公開2019-82604号公報
特許文献8：特開2019-102777号公報

非特許文献

[0017] 非特許文献1: M. Popovici et al., “Optimized Synthesis of the Elusive ϵ -Fe₂O₃ Phase via Sol-Gel Chemistry”, Chem. Mater., vol. 16, NO. 25, (2004) pp. 5542-5548

非特許文献2: S. Ohkoshi et al., “Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect”, Scientific Reports 5, Article number 14414 (2015)

非特許文献3: S. Ohkoshi et al., “High-frequency millimeter wave absorption of indium-substituted ϵ -Fe₂O₃ spherical nanoparticles”, Journal of Applied Physics 115, 172613 (2014)

非特許文献4: S. Ohkoshi et al., “Multimetal-Substituted Epsilon-Iron Oxide e-Ga_{0.31}Ti_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.59}O₃ for Next-Generation Magnetic Recording Tape in the Big-Data Era”, Angew. Chem., Int. Ed. 2016, 55, 11403-11406

非特許文献5: R. M. Bozorth et al., “Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites” Phys. Rev. 99, 1788 (1955).

非特許文献6: H. Sharifi et al., “Impact of Stoichiometry and Size on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles”; J. Phys. Chem. C (2018) 122, 29106-29121

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] しかしながら、これらの先行技術文献においては、磁化のみの記載であり、保磁力との関係を明確に示していない。

[0019] ところで、このような磁性材料に対しては、さらなる磁気特性の向上が期待されている。

[0020] そこで、優れた磁気特性を発揮することのできる複合磁性粉体及びその製造方法を提供することが望まれる。

[0021] 本開示の一実施形態としての複合磁性粉体は、酸化鉄と、Co（コバルト）及びMn（マンガン）のうちの1種以上の元素である添加元素Aと、Zr

(ジルコニウム), Hf (ハフニウム), Cs (セシウム) 及びTi (チタン) のうちの1種以上の元素である添加元素Bとを含む。本開示の複合磁性粉体は、さらにSm (サマリウム) 及びNd (ネオジム) のうちの1種以上の元素である添加元素Dを含んでもよい。

[0022] 本開示によれば、粒子径が小さく、磁化および保磁力を調整可能であり、ソフト相とハード相が十分結合して歪みのない磁気特性が優れた ϵ -Fe₂O₃を含む磁気の交換結合が働いたナノコンポジット磁石構造を有する複合磁性粉体およびその製造方法を提供することができる。

なお、本開示の効果はこれに限定されるものではなく、本明細書に記載のいずれの効果であってもよい。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]平均粒子径の計測方法を示すポンチ図である。
- [図2]実施例4の複合磁性粉体の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。
- [図3]実施例1から8の粒子径とコバルト量との関係図である。
- [図4]実施例7の複合磁性粉体のTEM写真である。
- [図5]実施例1から8の複合磁性粉体のX線回折スペクトルである。
- [図6]実施例1から6の磁気曲線である。
- [図7]比較例1から4の磁気曲線である。
- [図8]実施例4の磁気曲線を微分した曲線である。
- [図9]比較例3の磁気曲線を微分した曲線である。
- [図10]実施例1から8のコバルト量と磁気特性との関係図である。
- [図11]実施例1から8の粒子径と磁気特性との関係図である。
- [図12]実施例1、実施例9、実施例17、実施例25、実施例27の複合磁性粉体のX線回折スペクトルである。
- [図13]実施例18のTEM写真及び各元素 (O, Si, Fe, Co, Zr) の存在量を示すマッピング図である。
- [図14]比較例9のTEM写真である。
- [図15]比較例9の磁性粉体のX線回折スペクトルである。

[図16]比較例9の磁気曲線である。

[図17]比較例9の磁気曲線を微分した曲線である。

[図18]実施例33、実施例36、実施例37の複合磁性粉体のX線回折スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0024] 磁性材料のさらなる性能改善のため、高い保磁力と残留磁化を兼備し、最大エネルギー積も向上させたナノ磁石粉体が求められている。この磁性粉体を提供するためには、磁化が高いスピネル構造を持つフェライト粒子と ϵ 酸化鉄系粒子とフェライト被覆層が交換相互作用で互いによく連結されている複合磁性粉体であることが望ましい。一般には交換相互作用により硬磁性相と軟磁性相が連結された磁石用複合磁性材料は、交換スプリング磁石、或いはナノコンポジット磁石と呼ばれ、次のような特徴を有している。磁石内に軟磁性相を有し、その軟磁性相と硬磁性相の磁化が交換相互作用で互いに結びつき、そのため逆磁場により軟磁性相の磁化が反転するのを硬磁性相の磁化が妨げ、あたかも軟磁性相が存在しないような特性を示す。但し、ここでは硬磁性相、軟磁性相は相対的な呼称であり、 ϵ 酸化鉄系粒子が硬磁性相にあたり、磁化が高いスピネル構造を持つフェライト粒子が軟磁性相に当たる。

[0025] 交換相互作用で連結されていない硬磁性と軟磁性の複合材料においては、小さな逆磁場が外部より印加されると容易に軟磁性相の磁化が反転し、磁場を零に戻しても、反転した軟磁性相の磁化は元に戻らない。つまり、軟磁性相の存在は、磁石特性を劣化させてしまう。そのため通常高性能な磁石材料を作製する際には、軟磁性相を徹底的に除去する。これに反して、交換スプリング磁石においては、交換相互作用により、軟磁性相の磁化は、硬磁性相の磁化と連結されているので、硬磁性相の磁化の磁気異方性に支えられ、逆磁場が印加されても容易に反転しない。また、磁場を零に戻せば元の状態に復する。従って、軟磁性の存在は磁石特性を劣化させず、硬磁性単体より高い磁気特性を得ている。一般に、以上のような交換スプリング磁石の要件の

ひとつとして軟磁性相が硬磁性相より高い磁化を有することが必須であり、低磁化の硬磁性相である ϵ 酸化鉄系粒子に、高磁化の軟磁性相にあたるスピネル型フェライト粒子を複合化させることは理にかなっている。

[0026] 本開示の交換スプリング磁石の特徴は、磁気曲線の磁場領域（ $0 \sim 5 \text{ kOe}$ 及び $10 \text{ k} \sim 20 \text{ kOe}$ の間を目安にする。）に変曲点がなく、なめらかな軌跡を描く。軟磁性相が存在しているにも関わらず、あたかも単一の磁石のような振る舞いを示すものであり、この領域に変曲点を持つか否かが、交換スプリング磁石となっているか否かの一つの指標と考えてよい。

[0027] 従来の製造方法では、酸化鉄を含む粒子を $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成される温度（例えば、 $850 \sim 1250^\circ\text{C}$ ）で熱処理することで、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ を有する粒子を得ている。 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ を有する粒子は、優れた磁気特性を有するが、飽和磁化という点では十分高いとは言えず、何らかの改良を必要としていた。一方、スピネル型の酸化鉄粒子に関しては粒子径が 40 nm 以下で高い保磁力を有するものはなく、例え両方を含んだ粉体を用意しても十分交換結合の働きを示しているとは言えず、磁気ループにおいて変曲点（歪み）がある粉体となっていた。

[0028] 本開示は、磁化および保磁力を調整可能であり、磁気ループにおいて変曲点（歪み）がないナノコンポジット磁石構造を有する複合磁性粉体およびその製造方法を提供することを目的にする。また同時に磁性粒子の磁気異方性を向上させることも考慮している。

[0029] 本創作者らは、粒子径を考慮した従来のナノ磁性体ではなしえなかった特性、即ち、磁化が高く、かつ保磁力が高いという特性を発現するために、酸化物の利用について鋭意検討したところ、イプシロン酸化鉄とスピネル型酸化鉄を複合化した粉体を用いれば、磁氣的連結が達成され、目的に適った機能を発揮する複合磁性粉体が得られることを見だし、その組成および結晶構造、微構造や粒径を制御すること、さらにその製造方法を確立することにより、本開示を成すに至った。すなわち、本開示の一実施態様における複合磁性粉体は、イプシロン型酸化鉄とスピネル型酸化鉄とを含み、さらに Zr

及びHf、Cs、Tiを含むものである。

[0030] 本開示における複合磁性粉体の製造方法は、硝酸鉄、酢酸鉄及び硫酸鉄のうちの一つ以上を含む、鉄元素を含有する第1化合物と、前記添加元素AとしてCoを含む第2化合物と、前記添加元素BとしてZr、Hf、Cs及びTiのうちの一つ以上の元素を含む第3化合物とを混合して混合物を生成したのち、前記混合物にケイ素化合物を添加して前記鉄元素、前記添加元素A及び前記添加元素Bをシリカ中に含んだシリカキセロゲルを生成することと、前記シリカキセロゲルを850℃～1250℃で4時間～50時間熱処理し、イプシロン型酸化鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bとを含む複合磁性粉体を生成することと、を含み、または、硝酸鉄、酢酸鉄及び硫酸鉄のうちの一つ以上を含む、鉄元素を含有する第1化合物と、前記添加元素AとしてCoを含む第2化合物と、前記添加元素BとしてZr、Hf、Cs及びTiのうちの一つ以上の元素を含む第3化合物と、添加元素DとしてSm及びNdのうちの一つ以上の元素を含む第4化合物とを混合して混合物を生成したのち、前記混合物にケイ素化合物を添加して前記鉄元素、前記添加元素A、前記添加元素B及び前記添加元素Dをシリカ中に含んだシリカキセロゲルを生成することと、前記シリカキセロゲルを850℃～1250℃で4時間～50時間熱処理し、イプシロン型酸化鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bと前記添加元素Dとを含む複合磁性粉体を生成することを含む。

[0031] 本開示における複合磁性粉体は、イプシロン型酸化鉄とスピネル型の酸化鉄と、添加元素とを含み、前記添加元素が、Zr、Hf、Cs、Ti、Sm、Ndのいずれか一種以上の元素である。

[0032] 本開示によれば、粒子径が小さく、磁化および保磁力を調整可能であり、ソフト相とハード相が十分結合して歪みのない磁気特性が優れた ϵ -Fe₂O₃を含む磁気の交換結合が働いたナノコンポジット磁石構造を有する複合磁性粉体およびその製造方法を提供することができる。

[0033] 以下、本開示における実施の形態について説明する。なお、実施形態は以下の記述によって限定されるものではなく、本開示の要旨を逸脱しない範囲

において適宜変更可能である。

[0034] <複合磁性粉体>

実施形態による複合磁性粉体（以下、「磁性粉体」とも言う。）は、「イプシロン型酸化鉄（以下、 ϵ - Fe_2O_3 とも記載する）、スピネル型酸化鉄、添加元素A及び添加元素B」と「ケイ素」との化合物を有する。

[0035] 添加元素Aは、Co及びMnのうちの1種以上の元素である。スピネル型酸化鉄に含まれる添加元素Aは、Coが望ましく、Coに代えてMnを含んでも良い。あるいは、スピネル型酸化鉄に含まれる添加元素Aとして、Co及びMnの双方を含んでいてもよい。このとき、添加元素Aの含有量は酸化鉄中の鉄と添加元素A、添加元素B及び添加元素Dとを合わせた原子%を100としたときの1から30原子%であることが好ましく、3から20原子%であることがより好ましい。添加元素Aは、 ϵ - Fe_2O_3 に固溶した形態、または酸化物の形態で磁性粒子に含まれていてもよい。

[0036] 添加元素Bは、Zr、Hf、Cs及びTiのうちの1種以上の元素である。添加元素Bは、 ϵ - Fe_2O_3 またはスピネル型酸化物に固溶した形態、またはそれぞれの磁性粒子表面に膜状または接合物として酸化物の形態で複合磁性粉体に含まれていてもよい。

[0037] 添加元素Bの含有量は、酸化鉄中の鉄と添加元素A、添加元素B及び添加元素Dとを合わせた原子%を100としたときの、1~15原子%であることが好ましく、2~10原子%であることがより好ましい。添加元素Bの含有量が1原子%以上であれば、添加元素の効果が発揮されるため、実施形態による複合磁性粉体を製造する際の熱処理を低温で行っても、実施形態による複合磁性粉体中に優れた磁気特性を発揮できるだけの ϵ - Fe_2O_3 を生成することができる。添加元素の含有量Bが20原子%以下であれば、添加元素のような磁性を持たない物質の割合の増大が抑えられるため、実施形態による複合磁性粉体は高い磁気特性を発揮することができる。

[0038] 添加元素Dは、Sm及びNdのうちの1種以上の元素である。添加元素Dは、 ϵ - Fe_2O_3 もしくはスピネル型酸化物に固溶した形態、またはそれぞれ

の磁性粒子表面に膜状もしくは接合物として酸化物の形態で複合磁性粉体に含まれていてもよい。

[0039] 添加元素Dの含有量は、酸化鉄中の鉄と添加元素A、添加元素B及び添加元素Dとを合わせた原子%を100としたときの、0～10原子%であることが好ましく、2～5原子%であることがより好ましい。添加元素Dの含有量が1原子%以上であれば、添加元素の効果が発揮される。このため、実施形態による複合磁性粉体を製造する際の熱処理を低温で行っても、実施形態による複合磁性粉体中に優れた磁気特性を発揮できるだけの ϵ -Fe₂O₃を生成することができる。添加元素Dの含有量が15原子%以下であれば、添加元素Dのような磁性を持たない物質の割合の増大が抑えられるため、実施形態による複合磁性粉体は高い磁気特性を発揮することができる。

[0040] 実施形態による磁性粒子の粒子径は、磁性粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)にて任意の数(例えば、300個)観察し、図1のようにある方向に平行な線を考え、その線に沿って粒子が切断される最長の長さを計測し粒子径として、それらを平均したものを平均粒子径とした。

[0041] 実施形態による複合磁性粉体の磁気特性は、例えば、物理特性測定装置(Physical Property Measurement System: PPMS)、自動磁化特性測定装置(BHカーブトレーサ)などを用いて確認することができる。

[0042] 実施形態による複合磁性粉体は、 ϵ -Fe₂O₃と、スピネル型酸化鉄と、添加元素Aまたは添加元素Bを含む酸化鉄以外の化合物とを有し、添加元素Aまたは添加元素Bを ϵ -Fe₂O₃またはスピネル型酸化鉄、酸化鉄以外の化合物に固溶した形態または酸化物の形態で含ませて、 ϵ -Fe₂O₃とスピネル型酸化鉄及び添加元素Aまたは添加元素Bとを複合化した状態で含んでいる。これにより、ハード相とソフト相の磁気が交換結合された磁気特性を有する優れた磁気特性を発揮することができる。

[0043] <複合磁性粉体の製造方法>

本実施形態による複合磁性粉体の製造方法について説明する。本実施形態

による複合磁性粉体の製造方法は、Fe元素を含む化合物が含まれたシリカキセロゲルを熱処理して、 ϵ -Fe₂O₃もしくはスピネル型酸化鉄、または添加元素A、添加元素Bもしくは添加元素Dの酸化物を含む複合磁性粉体を生成する方法である。スピネル型酸化鉄はコバルトを含み、さらにMnなど他の元素を含んでも良い。添加元素Bは、Zr、Hf、Cs、Tiのいずれか一種以上の元素である。添加元素Dは、Sm（サマリウム）及びNd（ネオジム）のうちの1種以上の元素である。

[0044] 本実施の形態の複合磁性粉体の製造方法は、硝酸鉄、酢酸鉄、または硫酸鉄の何れか1つ以上を含む、鉄元素を含有する第1化合物と、添加元素AとしてCoを含む第2化合物と、添加元素Bの硝酸塩もしくは酢酸塩を含む第3化合物とを含む溶液にケイ素化合物を添加して、鉄元素と添加元素Aと添加元素Bとをシリカ中に含んだシリカキセロゲルを生成する工程と、前記シリカキセロゲルを850～1250℃で4～50時間熱処理して、イpsilon型酸化鉄と、スピネル型酸化鉄粒子と、添加元素Aまたは添加元素Bの酸化物とを含む複合磁性粉体を生成する工程を含む。

または、本実施の形態の複合磁性粉体の製造方法は、硝酸鉄、酢酸鉄、または硫酸鉄の何れか1つ以上を含む、鉄元素を含有する第1化合物と、添加元素AとしてCoを含む第2化合物と、添加元素Bの硝酸塩もしくは酢酸塩を含む第3化合物と、添加元素Dの硝酸塩もしくは酢酸塩を含む第4化合物とを含む溶液にケイ素化合物を添加して、鉄元素と添加元素Aと添加元素Bと添加元素Dをシリカ中に含んだシリカキセロゲルを生成する工程と、前記シリカキセロゲルを850～1250℃で4～50時間熱処理して、イpsilon型酸化鉄と、スピネル型酸化鉄粒子と、添加元素Aまたは添加元素Bの酸化物とを含む複合磁性粉体を生成する工程を含む。

[0045] 本実施の形態の複合磁性粉体の製造方法では、鉄元素を含有する第1化合物と、添加元素AとしてCoを含む第2化合物と、添加元素BとしてZr、Hf、Cs、Tiのいずれか一種以上の元素を含む第3化合物とを混合し、第1化合物と第2化合物と第3化合物とを含む溶液を作製する。

または、本実施の形態の複合磁性粉体の製造方法では、鉄元素を含有する第1化合物と、添加元素AとしてCoを含む第2化合物と、添加元素BとしてZr、Hf、Cs、Tiのいずれか一種以上の元素を含む第3化合物と、添加元素DとしてSm、Ndのいずれか一種以上の元素を含む第4化合物とを混合し、第1化合物と第2化合物と第3化合物と第4化合物とを含む溶液を作製する。

第1化合物および第2化合物を含む溶液としては、例えば、鉄元素および添加元素が水に溶解した水溶液を用いることができる。

[0046] 第1化合物は、鉄元素を含有する化合物であり、鉄元素を含有する化合物としては、実施形態による複合磁性粉体中に、結晶構造がアルファ型の酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が生成されることを抑制する点から、例えば、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、酢酸鉄 ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)、または硫酸鉄 (FeSO_4) などが用いられる。第1化合物は、硝酸鉄、酢酸鉄、または硫酸鉄の何れか1つ以上を含んでいる。また、第1化合物としては、これらの鉄元素を含有する化合物の水和物を用いることができる。

[0047] 第2化合物は、添加元素AとしてCoを含み、他にMnを含んでも良い。添加元素Aを含有する化合物として、例えば、添加元素Aを含有する硝酸塩、または酢酸塩などが用いられる。添加元素Aを含有する化合物の水和物を用いることができる。

[0048] スピネル型酸化鉄への添加元素Aの含有量は、鉄、添加元素A、添加元素B及び添加元素Dを合わせた原子%を100としたときの1~30原子%であることが好ましく、その添加量によって飽和磁化を制御することができる。

[0049] 第3化合物は、添加元素BとしてZr、Hf、Cs、Tiのいずれか一種以上の元素を含み、例えば、添加元素Bを含有する硝酸塩、または酢酸塩などを1つ以上含んでいる。第3化合物としては、添加元素を含有する化合物の水和物を用いることができる。

[0050] 添加元素Bの含有量は、鉄、添加元素A、添加元素B及び添加元素Dを合

わせた原子%を100としたときの、1～15原子%であることが好ましく、1.5～10原子%であることがより好ましい。添加元素の含有量が多くなると、非磁性体を生成することとなり、磁化の低下の原因となる。

[0051] 第4化合物は、添加元素DとしてSm及びNdのうちの1種以上の元素を含み、例えば、添加元素Dを含有する硝酸塩もしくは酢酸塩、などを1つ以上含んでいる。第4化合物としては、添加元素Dを含有する化合物の水和物を用いることができる。

[0052] 添加元素Dの含有量は、鉄、添加元素A、添加元素B及び添加元素Dを合わせた原子%を100としたときの、0～10原子%であることが好ましく、1～5原子%であることがより好ましい。添加元素Dの含有量が多くなると、非磁性体を生成することとなり、磁化の低下の原因となる。

[0053] 次に、第1化合物、第2化合物、第3化合物及び第4化合物を含む溶液にケイ素化合物を添加して、前記鉄元素および添加元素が、例えばシリカ中に分散した状態などで含まれるシリカキセロゲルを生成する。

[0054] ケイ素化合物としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリオキ

シプロピルメチルジメトキシシランなどが好適に用いられる。これらの中でも、前記鉄元素と添加元素との反応性と、前記鉄元素および添加元素の分散性の観点から、メチルトリエトキシシラン、またはテトラエトキシシランが好ましい。これらのケイ素化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0055] ケイ素元素のモル数 ($M1$) の、鉄元素と添加元素A及び添加元素Bを合わせた原子%を100としたときのモル数 ($M2$) に対する比 ($M1/M2$) は、2~5であることが好ましく、3前後がより好ましい。

[0056] 第1化合物、第2化合物、第3化合物、第4化合物及びケイ素化合物を含む溶液には、ケイ素化合物の加水分解反応を促進する点から、エタノールやプロパノールなどのアルコール類を添加してもよい。ケイ素化合物の種類の中には、一般に、疎水性を有するケイ素化合物がある。そのため、第1化合物および第2化合物を含む溶液が水溶液である場合、ケイ素化合物と水とを加水分解反応させるため、水溶液にアルコール類を添加することが好ましい。

[0057] さらに、第1化合物、第2化合物、第3化合物、第4化合物及びケイ素化合物を含む溶液には、ケイ素化合物と水との加水分解反応を促進させるため、硝酸を添加してもよい。第1化合物、第2化合物、第3化合物、第4化合物及びケイ素化合物および硝酸を含む溶液を、例えば60~80℃で、例えば4~6時間、攪拌しながら反応させることで、ケイ素化合物と水との加水分解反応を促進することができる。

[0058] ケイ素化合物を加水分解した溶液を、例えば、30℃程度で静置することで、前記鉄元素、添加元素A、添加元素B、及び添加元素Dがシリカ中に含まれるシリカキセロゲルが製造される。

[0059] 熱処理条件は、磁性粒子の組成や ($M1/M2$) 比、粒子径、求める磁気特性などにより、調整する。次に、得られたシリカキセロゲルを、例えば、電気炉などを用いて、大気中で、850~1250℃で、4~6時間熱処理することで、 $\epsilon - Fe_2O_3$ と添加元素とを含む複合磁性粉体が製造される。ま

た、スピネル型酸化鉄は ϵ -Fe₂O₃より低温で生成する。さらに50時間まで長時間熱処理することにより、結晶相の発達を促進することができる。

[0060] 熱処理温度が850℃未満であると、 ϵ -Fe₂O₃は十分生成されず、熱処理温度が1200℃を超えると、 α -Fe₂O₃相の生成量が増大する。

[0061] 熱処理時間が4時間未満であると、実施形態による複合磁性粉体中に、優れた磁気特性を発揮できるだけの ϵ -Fe₂O₃が十分生成されない可能性があり、熱処理時間が6時間を超えると、 ϵ -Fe₂O₃、スピネル型酸化鉄の生成量はそれほど変化しないかもしれないが、結晶の発達という意味では、時間により保磁力などの磁気特性の制御は可能である。

[0062] 次に、シリカキセロゲルに起因して複合磁性粉体の周りに残ったシリカを除去または低減するため、残ったシリカを水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを含むアルカリ水溶液を用いて溶解して除去してもよい。このとき、磁性粒子表面に非磁性層を残して、磁氣的孤立化を図っても良い。これは磁氣的に孤立した磁性粒子が単磁区粒子径よりも微細で交換結合長の5倍程度の粒子径になると、磁化反転はスピンの整合回転によるStoner・Wallfarthモデルに従い、保磁力は強磁性相の異方性磁界=2K₁/（飽和磁化）で与えられるため、保磁力は大きくなる。K₁は磁石相の異方性エネルギー一定数である。

[0063] このようにして得られた実施形態による複合磁性粉体は、 ϵ -Fe₂O₃と、スピネル型酸化鉄、添加元素A及び添加元素Bとを有し、添加元素を ϵ -Fe₂O₃またはスピネル型酸化鉄に固溶した形態または酸化物の形態で含ませて、 ϵ -Fe₂O₃とスピネル型酸化鉄、添加元素A、添加元素B及び添加元素Dとを複合化した状態で含んでいる。これにより、ハード相とソフト相の磁気が交換結合された磁気特性を有する優れた磁気特性を発揮することができることから、高密度磁気記録媒体などの磁性材料として好適に用いることができる。

[0064] 高密度磁気記録媒体には特にテープ状である磁気テープなどがあげられる。その製造方法は一般的には以下の通りであるが、特には限定しない。フィ

ルムの片面に磁性層を成膜し裁断し、リールと呼ばれるポビンに巻き取り、プラスチック容器等に装着する。磁性層の成膜には、塗布、蒸着、スパッタなどで行い、片面または両面に成膜する。その磁気テープの基本構造はテープの土台であるベースフィルムと、バインダー（接着剤）などに磁性粉体を混ぜた磁性層からなっている。塗布する場合には磁性粉を接着・粘着性のある物質と混ぜ合わせてベースフィルムに塗ることが行われる。

[0065] さらにこの磁性粉体を使用した膜状またはバルク体の磁性層は、電波吸収体として応用することができ、ミリ波以上の高周波帯域で磁気共鳴する磁性酸化鉄を電波吸収材料として電波吸収層に備えるため、磁気損失によって数十ギガヘルツ以上の高い周波数帯域の電波を熱に変換することができる。また従来のミリ波以下の周波数に対応する電波吸収体と組み合わせて広い範囲の電波に対応することができる。電波吸収層の製造方法は、一般的には樹脂製のバインダーと磁性粒子とを混合させ、膜状またはバルク体として成形することを行うか、または磁性粒子のみを成形した後、パルス通電加圧焼結装置などによってナノ結晶化したバルク体を製造するが、特に限定しない。

[0066] この磁性粉体は、樹脂と混合されることにより永久磁石材料を構成することができる。その製造方法は、磁性粉体と樹脂製のバインダーを混練してさらに磁性粒子を分散し、さらに成形および加工を行うが、特に限定しない。これらは、AV機器、OA機器、自動車電装部品などに使用される小型モータや、複写機のマグネットロールなどに使用可能なボンド磁石とすることができる。または磁性粒子のみを成形した後、パルス通電加圧焼結装置などによってナノ結晶化したバルク体を製造することができるが、特に限定しない。これにより焼結体の永久磁石材料とすることができる。

[0067] この磁性粉体は、磁性粒子と生体分子と組み合わせて磁気特性を利用した生体分子標識剤・薬剤キャリアなどに用いることができると考えられる。磁性粒子は外部から磁力を与えた場合に可動する材料である。またナノサイズの磁性粒子は生体内において吸収可能であり、遺伝子や薬物の複合体を細胞に導入する薬物送達システム（DDS）の担体として利用できる。例えば、薬剤

の働きによって、標的タンパク質の機能が無効のままか有効になっているか状態を調べるため、標的タンパク質を多くのタンパク質の中から標的タンパク質を取り出す必要がある。その取り出す方法として、磁性粒子の周りに薬剤を固定化して標準タンパク質をつり上げることを行う。これらの生体分子標識剤・薬剤キャリアの製造方法は、例えば乳化重合法であれば、モノマー、乳化剤、重合開始剤、磁性粒子及び水を用いて、混合分散を行い、重合を開始して、磁性粒子を内包したポリマー分散液を製造した後、遺伝子や薬剤をその表面に固定化するが、特に限定しない。

実施例

[0068] 以下、実施例および比較例を示して実施形態を更に具体的に説明するが、実施形態はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0069] <実施例 1 から 8 >

[磁性粉体の作製]

実施例 1 では、第 1 化合物として硝酸鉄九水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 14.54 g を水に溶解した後、さらに第 2 化合物として硝酸コバルト六水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.93 g、第 3 化合物としてオキシ硝酸ジルコニウム(2水和物) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 0.21 g、硝酸鉄九水和物が溶解した水溶液に添加して溶解させた。その後、得られた水溶液とオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) とを、エタノールに混合した。この溶液に硝酸を添加して、40°C で 2 時間攪拌した後、50°C で乾燥させた。これにより、鉄元素とコバルト、ジルコニウムの化合物がシリカ中に分散したシリカゲルを生成した。次に、このシリカゲルを 1150°C 程度で熱処理を行い、酸化鉄およびコバルト、ジルコニウムを含む複合磁性粉体を生成した。複合磁性粉体の周りに残ったシリカを 5 N の水酸化ナトリウム水溶液に入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を 70°C にして 24 時間静置することで、シリカを除去した。その後、複合磁性粉体は、水およびエタノール中での超音波による分散および遠心分離機による固液分離を繰り返して、洗浄した。

なお、実施例 2 から 8 は表 1 に示すように硝酸鉄九水和物、硝酸コバルト

六水和物の量を変化させて添加元素Aであるコバルトが3%から20%となるように調整した以外は同じ操作で合成した。

[0070] <比較例1から6>

比較例1は実施例2、比較例2は実施例3、比較例3は実施例1、比較例5は実施例5、比較例6は実施例8において、オキシ硝酸ジルコニウム(2水和物)を加えること無しに、比較例4は実施例1において、オキシ硝酸ジルコニウム(2水和物)を加えること無しに、さらに熱処理温度を1200℃にして、後の操作は同様にして、磁性粒子を合成した。

[0071] [評価]

シリカ除去後の複合磁性粉体の平均粒子径、結晶性および磁気特性を評価した。

(平均粒子径の測定)

実施形態による磁性粒子の粒子径は、磁性粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)にて任意の数(例えば、300個)観察し、図1のようにある方向に平行な線を考え、その線に沿って粒子が切断される最長の長さを計測し粒子径として、それらを平均したものを平均粒子径とした。一定の方向で計測することにより、ロッド状粒子で生じる計測方向の違いによる粒子径の相違を多くの個数計測することで無視できるようにした。図2や表1に示すように、シリカ除去後の複合磁性粉体の平均粒子径は、5~40nmであり、粒子の形状は球形や少し円筒形の形状であった。図3に示すように、粒子径はコバルト量の増加とともに減少した。粒子径はコバルト量で制御できる。また、現在同定はできていないが、図4に示すように粒子間に粒子を接合する薄い相のようなものが見られた。

得られた、シリカ除去後の複合磁性粉体をXRD装置(PANalytical製, Empyrean)を用いて、XRDに供した。それぞれの熱処理温度で得られた複合磁性粉体のXRDの測定結果を図5に示す。X線回折は、X線源としてCo-K α 線を用いた。なお、 ϵ -Fe₂O₃のXRDピークは32.3°、35.0°、38.3°、41.1°、42.7°、46.0°、47.1°、48

、 5° 、 53.6° 、 55.1° 、 57.6° である。スピネル型酸化鉄のXRDピークは、 21.3° 、 35.2° 、 41.5° 、 43.4° 、 50.6° である。コバルト量が多くなるに従って、 ϵ 酸化鉄相が少なくなり、コバルトフェライト相が多くなった。コバルト量20%ではほとんどわずかに ϵ 酸化鉄相が見られるだけでほぼコバルトフェライト相となった。

(磁気特性の確認)

得られた、シリカ除去後の複合磁性粉体の磁気特性をPPMSによって測定した。磁気特性として、保磁力、飽和磁化を測定した。複合磁性粉体の磁気特性の測定結果を図6、図7に示す。図6は、実施例1から6の磁気曲線であり、歪みのない磁気曲線となっている。一方、図7に比較例1から4の磁気曲線を示す。歪みが見られる。これらをわかりやすく示すため、図8、図9に実施例4または比較例3の磁気曲線を微分した曲線を示す。これらの結果からわかるように図8の実施例4ではピークがなく、図9の比較例3では変曲点となるピークが見られる。

図10に実施例1から8のコバルト量と磁気特性との関係を示す。コバルト量が増加するほど、飽和磁化は大きくなり、保磁力は徐々に小さくなった。このようにコバルト量により、飽和磁化及び保磁力を制御できる。図11に実施例1から8の粒子径と磁気特性との関係を示す。粒子径の増加とともに飽和磁化は小さくなり、保磁力は大きくなった。

[0072] <実施例9から29>

本実施例9では、第1化合物として硝酸鉄九水和物($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 14.38gを水に溶解した後、さらに第2化合物として硝酸コバルト六水和物($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.93g、第3化合物としてオキシ硝酸ジルコニウム(2水和物) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を0.32g、硝酸鉄九水和物が溶解した水溶液に添加して溶解させた。その後、得られた水溶液とオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)とを、エタノールに混合した。この溶液に硝酸を添加して、 40°C で2時間攪拌した後、 50°C で乾燥させた。これにより、鉄元素とコバルト、ジルコニウムの化合物がシリカ中に分散し

たシリカゲルを生成した。次に、このシリカゲルを1150℃程度で熱処理を行い、酸化鉄およびコバルト、ジルコニウムを含む複合磁性粉体を生成した。複合磁性粉体の周りに残ったシリカを5Nの水酸化ナトリウム水溶液に入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を70℃にして24時間静置することで、シリカを除去した。その後、複合磁性粉体は、水およびエタノール中での超音波による分散および遠心分離機による固液分離を繰り返して、洗浄した。なお、実施例10から27は硝酸鉄九水和物、硝酸コバルト六水和物及びオキシ硝酸ジルコニウム(2水和物)の量を変えた以外は同じ操作で合成した。

図12は、実施例1、実施例9、実施例17、実施例25、実施例27の複合磁性粉体のX線回折スペクトルである。それぞれ、 ϵ 酸化鉄、スピネル型のコバルト酸化鉄のピークが見られる。ジルコニウムの量に関わらず、それぞれのピークはシフトすることはなく同じ角度に表れており、ジルコニウムのドーピングがあまり影響していないことを示している。

図13は、実施例18のTEM写真及び各元素(O、Si、Fe、Co、Zr)の存在量を示すマッピング図である。鉄表示、コバルト表示の図で丸く囲んだ部分にはコバルトが少なく鉄が多いところ、コバルト及び鉄ともに多いところなどが観察され、組成的には不均一な存在であることがわかる。またジルコニウム表示の図で丸く囲んだところにはジルコニウムが多くなっており、その部分には鉄表示の図には鉄は少ないことがわかった。

[0073] <実施例28>

本実施例28では、第1化合物として硝酸鉄九水和物($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)14.06gを水に溶解した後、さらに第2化合物として硝酸コバルト六水和物($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.93g、第3化合物として塩化ハフニウム(HfCl_4)を0.64g、硝酸鉄九水和物が溶解した水溶液に添加して溶解させた。その後、得られた水溶液とオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)とを、エタノールに混合した。この溶液に硝酸を添加して、40℃で2時間攪拌した後、50℃で乾燥させた。これにより、鉄元素とコバル

ト、ハフニウムの化合物がシリカ中に分散したシリカゲルを生成した。次に、このシリカゲルを1150℃程度で熱処理を行い、酸化鉄およびコバルト、ハフニウムを含む複合磁性粉体を生成した。複合磁性粉体の周りに残ったシリカを5Nの水酸化ナトリウム水溶液に入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を70℃にして24時間静置することで、シリカを除去した。その後、複合磁性粉体は、水およびエタノール中での超音波による分散および遠心分離機による固液分離を繰り返して、洗浄した。

[0074] <実施例29>

本実施例29では、第1化合物として硝酸鉄九水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 14.06gを水に溶解した後、さらに第2化合物として硝酸コバルト六水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.93g、第3化合物として硝酸セシウム (CsNO_3) を0.39g、硝酸鉄九水和物が溶解した水溶液に添加して溶解させた。その後、得られた水溶液とオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) とを、エタノールに混合した。この溶液に硝酸を添加して、40℃で2時間攪拌した後、50℃で乾燥させた。これにより、鉄元素とコバルト、セシウムの化合物がシリカ中に分散したシリカゲルを生成した。次に、このシリカゲルを1150℃程度で熱処理を行い、酸化鉄およびコバルト、セシウムを含む複合磁性粉体を生成した。複合磁性粉体の周りに残ったシリカを5Nの水酸化ナトリウム水溶液に入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を70℃にして24時間静置することで、シリカを除去した。その後、複合磁性粉体は、水およびエタノール中での超音波による分散および遠心分離機による固液分離を繰り返して、洗浄した。

[0075] <実施例30から31>

実施例30は実施例16において、実施例31は実施例18において、オキシ硝酸ジルコニウム(2水和物)に代えて、チタンイソプロポキシド ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$) を用い、後の操作は同様にして、磁性粉体を合成した。

[0076] <比較例7>

実施例 18 において、オキシ硝酸ジルコニウム(2水和物)に代えて、硝酸アルミニウム九水和物 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) を用いて、後の操作は同様にして、磁性粉体を合成した。

[0077] 図 14 に比較例 9 の TEM 写真を示す。粒子は 5 nm から 50 nm の粒子が混在して存在する。図 15 に比較例 9 の磁性粉体の X 線回折スペクトルを示す。ε 酸化鉄相及びコバルトフェライト相が見られる。図 16 に比較例 9 の磁気曲線を示す。飽和磁化で 43.3 emu/g、保磁力 3.4 kOe を有しているが、曲線に歪みが見られる。図 17 に比較例 9 の磁気曲線を微分した曲線を示す。変曲点を示すピークが見られることから交換結合が十分働いていない。

[0078] 上記の各実施例、比較例で用いた元素の割合、粒子径、XRD より確認した結晶相、磁性粉体の飽和磁化、磁気ヒステリシスにおいて飽和に達したのち磁界をゼロにし他時の磁化（残留磁化）、残留磁化／飽和磁化（角型比）、保磁力、熱処理条件、磁気曲線の歪みの有無を表 1 に示す。角型比は磁気記録においても永久磁石においてもこれが 1 に近いほどよいとされている。

[0079]

[表1]

例	鉄の割合 (%)	添加元素 A	その割合 (%)	添加元素 B	その割合 (%)	粒子径 (nm)	結晶相	飽和磁化 (emu/g)	残留磁化 (emu/g)	残留磁化/飽和磁化	保磁力 (kOe)	熱処理条件	磁気曲線における歪み有無
実施例 1	90	Co	8	Zr	2	18.0	ϵ + スピネル	43.3	17.2	0.40	4.4	1150°C-6h	無
実施例 2	95	Co	3	Zr	2	26.7	ϵ + スピネル	23.6	10.7	0.45	8.8	1150°C-6h	無
実施例 3	93	Co	5	Zr	2	23.2	ϵ + スピネル	31.6	13.7	0.43	5.3	1150°C-6h	無
実施例 4	88	Co	10	Zr	2	17.3	ϵ + スピネル	48.2	19.9	0.41	3.5	1150°C-6h	無
実施例 5	86	Co	12	Zr	2	16.1	ϵ + スピネル	56.6	23.0	0.41	2.9	1150°C-6h	無
実施例 6	84	Co	14	Zr	2	15.8	ϵ + スピネル	62.6	25.7	0.41	3.0	1150°C-6h	無
実施例 7	82	Co	16	Zr	2	15.2	ϵ + スピネル	66.1	27.7	0.42	2.9	1150°C-6h	無
実施例 8	78	Co	20	Zr	2	14.5	ϵ + スピネル	71.4	30.1	0.42	2.4	1150°C-6h	無
実施例 9	97	Co	8	Zr	3	17.7	ϵ + スピネル	39.3	16.5	0.42	4.2	1150°C-6h	無
実施例 10	94	Co	3	Zr	3	未測定	ϵ + スピネル	23.2	10.5	0.45	6.8	1150°C-6h	無
実施例 11	92	Co	5	Zr	3	未測定	ϵ + スピネル	29.2	12.9	0.44	5.4	1150°C-6h	無
実施例 12	87	Co	10	Zr	3	未測定	ϵ + スピネル	47.3	19.5	0.41	3.7	1150°C-6h	無
実施例 13	85	Co	12	Zr	3	16.5	ϵ + スピネル	53.6	21.9	0.41	3.5	1150°C-6h	無
実施例 14	92	Co	3	Zr	5	未測定	ϵ + スピネル	18.8	8.5	0.45	4.3	1150°C-6h	無
実施例 15	92	Co	3	Zr	5	未測定	ϵ + スピネル	17.3	7.9	0.45	15.5	1100°C-6h	無
実施例 16	90	Co	5	Zr	5	14.6	ϵ + スピネル	26.4	11.5	0.43	3.9	1150°C-6h	無
実施例 17	87	Co	8	Zr	5	未測定	ϵ + スピネル	36.3	14.9	0.41	3.4	1100°C-50h	無
実施例 18	87	Co	8	Zr	5	19.0	ϵ + スピネル	39.2	17.4	0.44	4.0	1150°C-6h	無
実施例 19	85	Co	10	Zr	5	未測定	ϵ + スピネル	43.6	17.7	0.41	3.2	1100°C-50h	無
実施例 20	85	Co	10	Zr	5	未測定	ϵ + スピネル	44.2	18.6	0.42	3.5	1150°C-6h	無
実施例 21	83	Co	12	Zr	5	15.7	ϵ + スピネル	52.8	22.3	0.42	3.6	1150°C-6h	無
実施例 22	75	Co	20	Zr	5	11.4	ϵ + スピネル	69.2	30.0	0.43	2.7	1150°C-6h	無
実施例 23	89	Co	3	Zr	8	未測定	ϵ + スピネル	15.9	7.0	0.44	6.6	1150°C-6h	無
実施例 24	87	Co	5	Zr	8	未測定	ϵ + スピネル	25.3	10.9	0.43	5.0	1150°C-6h	無
実施例 25	84	Co	8	Zr	8	未測定	ϵ + スピネル	36.3	15.5	0.43	3.9	1150°C-6h	無
実施例 26	85	Co	5	Zr	10	未測定	ϵ + スピネル	24.1	9.9	0.41	4.4	1150°C-6h	無
実施例 27	85	Co	8	Zr	10	未測定	ϵ + スピネル	35.5	15.0	0.42	3.9	1150°C-6h	無
実施例 28	87	Co	8	Hf	5	21.3	ϵ + スピネル	33.3	13.4	0.40	2.9	1150°C-6h	無
実施例 29	87	Co	8	Cs	5	未測定	α + ϵ + スピネル	25.3	19.6	0.44	3.1	1150°C-6h	無
実施例 30	90	Co	5	Ti	5	未測定	ϵ + スピネル	24.2	9.9	0.41	2.2	1150°C-6h	無
実施例 31	87	Co	8	Ti	5	16.1	ϵ + スピネル	31.9	12.4	0.39	2.0	1150°C-6h	無
比較例 1	97	Co	3			18.8	ϵ + スピネル	28.8	11.6	0.40	5.1	1150°C-6h	有
比較例 2	95	Co	5			未測定	ϵ + スピネル	37.9	14.4	0.38	3.5	1150°C-6h	有
比較例 3	92	Co	8			未測定	ϵ + スピネル	47.9	17.7	0.37	2.2	1150°C-6h	有
比較例 4	92	Co	8			17.4	ϵ + スピネル	53.2	22.0	0.41	2.9	1200°C-6h	有
比較例 5	90	Co	10			未測定	ϵ + スピネル	59.3	19.9	0.33	1.9	1150°C-6h	有
比較例 6	90	Co	20			未測定	スピネル	74.3	24.8	0.33	1.5	1150°C-6h	無
比較例 7	87	Co	8	Al	5	15.8	ϵ + スピネル	43.3	17.8	0.41	3.4	1150°C-6h	有

[0080] この表により、実施例は平均粒子径が30nm以下で結晶相が ϵ 酸化鉄またはスピネル相のフェライトであることがわかった。実施例、比較例ともにコバルト量を増加させると、ジルコニア量に関係なく飽和磁化、残留磁化は

増加し、保磁力は減少した。また、結晶相はコバルト量の増加とともにスピネル相が増加した。比較例の粒子径は、20 nm以下であった。

[0081] <実施例32、33>

実施例32では、第1化合物として硝酸鉄九水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 13.25 gを水に溶解した後、さらに第2化合物として硝酸コバルト六水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.63 g、第3化合物としてオキシ硝酸ジルコニウム(2水和物) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を0.22 g、第4化合物として硝酸サマリウム(6水和物) $\text{Sm}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を硝酸鉄九水和物が溶解した水溶液に添加して溶解させた。その後の操作は実施例1と同様にして、磁性粉体を合成した。実施例33についても原料は後出の表2に示す組成に合わせた量を添加して溶解し、その後の操作は実施例1と同様にして、磁性粉体を合成した。

[0082] <実施例34から37>

実施例34では、第1化合物として硝酸鉄九水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 14.06 gを水に溶解した後、さらに第2化合物として硝酸コバルト六水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.93 g、第3化合物としてオキシ硝酸ジルコニウム(2水和物) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を0.21 g、第4化合物として硝酸ネオジム(6水和物) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を硝酸鉄九水和物が溶解した水溶液に添加して溶解させた。その後の操作は実施例1と同様にして、磁性粉体を合成した。実施例35から37についても原料は表2に示す組成に合わせた量を添加して溶解し、その後の操作は実施例1と同様にして、磁性粉体を合成した。

[0083] また、図18に、実施例33、実施例36、実施例37の複合磁性粉体のX線回折スペクトルを示す。図18に示したX線回折スペクトルから、コバルトフェライト相が多くを占め、 38.3° のピークより ϵ 酸化鉄相が含まれていることがわかった。また、 36° 付近に現れる酸化サマリウムまたは酸化ネオジムのピークは見られないことが確認された。

実施例32から37で得られた磁性粉体について、元素の割合、粒子径、

XRDより確認した結晶相、磁性粉体の飽和磁化、磁気ヒステリシスにおいて飽和に達したのち磁界をゼロにした時の磁化（残留磁化）、残留磁化／飽和磁化（角型比）、保磁力、熱処理条件、磁気曲線の歪みの有無を表2に示す。

[0084] [表2]

例	他の割合	添加元素A	その割合	添加元素D	その割合(%)	添加元素D	その割合	粒子径(nm)	結晶相	飽和磁化(emu/g)	残留磁化	保磁力(kOe)	熱処理条件	磁気曲線における歪み有無
	(%)		(%)				(%)				(emu/g)			
実施例32	82	Co	14	Zr	2	Sm	2	20.0	ε+スピネル	43.3	19.3	3.2	1100°C-8h	無
実施例33	79	Co	14	Zr	2	Sm	5	18.4	ε+スピネル	52.8	20.8	2.8	1050°C-6h	無
実施例34	87	Co	8	Zr	2	Nd	3	14.4	ε+スピネル	34.2	12.9	3.1	1020°C-50h	無
実施例35	81	Co	14	Zr	2	Nd	3	14.2	ε+スピネル	52.7	17.0	2.2	1020°C-50h	無
実施例36	79	Co	14	Zr	2	Nd	5	15.4	ε+スピネル	48.9	19.2	2.4	1000°C-50h	無
実施例37	79	Co	14	Zr	2	Nd	5	24.4	ε+スピネル	54.2	22.9	3.3	1050°C-6h	無

[0085] 表2に示した実施例32から37の結果から、添加元素Dを加えることにより、平均粒子径が30nm以下で結晶相がε酸化鉄またはスピネル相のフェライトを、添加元素Dを加えない他の実施例よりも低い熱処理温度で合成することができることがわかった。

[0086] 昇温速度10°C/分にて1150°Cまで温度を上げ、これを6時間保持した熱処理条件において、ジルコニウム2%の場合（実施例1から8）にコバルト3%から20%の範囲で変化させると、粒子径は26.7nmから14.5nmまで変化する。またこのとき結晶相はε相とスピネル相で構成されていた。磁気特性は、飽和磁化が23.6emu/gから、71.4emu/gまで変化させることができ、保磁力は飽和磁化に応じて8.8kOeから保磁力2.4kOeまで変えることができる。また残留磁化を飽和磁化で割った角型比は、コバルト量3%から14%までは減少するが、それ以上では0.42とわずかに増加した。また、実施例1から4までと比較例1から3及び5までの同じコバルト量での角型比は、実施例は比較例に比べて大きな値となった。実施例1から8に対して、添加元素Bを何も入れないもので同じ添加元素Aを入れた条件（比較例1から6）と比べると、実施例が飽和磁化は小さいものの保磁力は大きくなっており、保磁力は2.1kOe以上である。さらに実施例では磁気ループ曲線に歪みは見られない。これは磁気の変

換結合が働いたナノコンポジット磁石構造を有する複合磁性粉体であることを示している。一方比較例1から5は、磁気ループ曲線に歪みを有しており、比較例6の保磁力は磁気ループ曲線の歪みは見られなかったが、その保磁力は1.5 kOeしかない。

[0087] 次にジルコニウム量が3%（実施例9から13）の場合にも、1150°Cで6時間加熱した試料について角型比はコバルト量が増加すると減少した。また、飽和磁化23.2 emu/gから53.6 emu/g、保磁力は6.8 kOeから3.5 kOeまで変化した。

[0088] ジルコニウム量が5%（実施例14から22）の場合には、1150°Cで6時間加熱した試料について、粒子径は未測定のものもあるが、コバルト8%で19.0 nm、コバルト20%で11.4 nmまで変化させることができた。コバルト量の増加とともに磁気特性は飽和磁化が17.3 emu/gから、69.2 emu/gまで変化しており、保磁力は飽和磁化に応じて4.3 kOeから保磁力2.7 kOeまで変えることができる。さらに実施例14と15のように熱処理条件が異なることによって、角型比は同じでも、4.3 kOeから15.5 kOeのように保磁力が大きく異なる結果になった。

[0089] ジルコニウム量を8%、10%にしてもコバルト量8%で飽和磁化が36.3 emu/g、35.5 emu/g、保磁力はともに3.9 kOeを有していた。実施例において、同じコバルト量8%でジルコニウム量が異なる例で比べると、実施例24、ジルコニウム5%のときに角型比は最も大きく、0.44となった。

[0090] さらに熱処理温度、熱処理時間によっても磁気特性を調整することができ、ジルコニウムに代えてハフニウム、セシウム及びチタニウムを用いても歪みのない、磁気ループ曲線を持つものが得られた。一方アルミニウムを添加した場合には歪みを有していた。

また、添加元素Aの量を変化させること、添加元素Bの種類と量を変えることおよび熱処理条件を制御することによって様々な飽和磁化と保磁力を有する複合磁性粉体を得ることができる。

[0091] 以上、実施の形態および実験例を挙げて本開示を具体的に説明したが、本開示は上記実施の形態等に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。

[0092] 例えば、上述の実施形態および実験例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値等はいくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値等を用いてもよい。具体的には、本開示の磁気記録媒体は、基体、下地層、磁性層、バック層およびバリア層以外の構成要素を含んでいてもよい。また、化合物等の化学式は代表的なものであって、同じ化合物の一般名称であれば、記載された価数等に限定されない。

[0093] また、上述の実施形態および実験例の構成、方法、工程、形状、材料および数値等は、本開示の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

[0094] また、本技術は以下のような構成を取り得るものである。

(1)

酸化鉄と、

C o (コバルト) 及びM n (マンガン) のうちの1種以上の元素である添加元素Aと、 Z r (ジルコニウム), H f (ハフニウム), C s (セシウム) 及びT i (チタン) のうちの1種以上の元素である添加元素Bと

を含む

複合磁性粉体。

(2)

前記添加元素Aの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bとを合わせた原子%を100としたときの1~30原子%であり、

前記添加元素Bの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bとを合わせた原子%を100としたときの1~15原子%である

上記(1)に記載の複合磁性粉体。

(3)

S m及びN dのうちの1種以上の元素である添加元素Dをさらに含み、
前記添加元素Aの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bと前記添加元素Dを合わせた原子%を100としたときの1~30原子%であり、

前記添加元素Bの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bと前記添加元素Dとを合わせた原子%を100としたときの1~15原子%であり、

前記添加元素Dの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bと前記添加元素Dとを合わせた原子%を100としたときの0~10原子%である

上記(1)に記載の複合磁性粉体。

(4)

前記酸化鉄がスピネル型酸化鉄からなる

上記(1)から(3)のいずれか1つに記載の複合磁性粉体。

(5)

前記酸化鉄がイプシロン型酸化鉄及びスピネル型酸化鉄からなる

上記(1)から(3)のいずれか1つに記載の複合磁性粉体。

(6)

前記酸化鉄がスピネル型酸化鉄及び接合物からなる

上記(1)から(3)のいずれか1つに記載の複合磁性粉体。

(7)

前記酸化鉄がイプシロン型酸化鉄、スピネル型酸化鉄及び接合物からなる

上記(1)から(3)のいずれか1つに記載の複合磁性粉体。

(8)

前記接合物が、Z r, H f, C sおよびT iを含む酸化物またはZ r, H f, C sおよびT iを含むケイ酸化物である

上記(6)または(7)に記載の複合磁性粉体。

(9)

上記（１）から（８）のいずれか１つに記載の複合磁性粉体の製造方法であって、

硝酸鉄、酢酸鉄及び硫酸鉄のうちの１つ以上を含む、鉄元素を含有する第１化合物と、前記添加元素ＡとしてＣｏを含む第２化合物と、前記添加元素ＢとしてＺｒ、Ｈｆ、Ｃｓ及びＴｉのうちの１種以上の元素を含む第３化合物とを混合して混合物を生成したのち、前記混合物にケイ素化合物を添加して前記鉄元素、前記添加元素Ａ及び前記添加元素Ｂをシリカ中に含んだシリカセロゲルを生成することと、

前記シリカセロゲルを８５０℃～１２５０℃で４時間～５０時間熱処理し、イプシロン型酸化鉄と前記添加元素Ａと前記添加元素Ｂとを含む複合磁性粉体を生成することと、を含み、

または、

硝酸鉄、酢酸鉄及び硫酸鉄のうちの１つ以上を含む、鉄元素を含有する第１化合物と、前記添加元素ＡとしてＣｏを含む第２化合物と、前記添加元素ＢとしてＺｒ、Ｈｆ、Ｃｓ及びＴｉのうちの１種以上の元素を含む第３化合物と、添加元素ＤとしてＳｍ及びＮｄのうちの１種以上の元素を含む第４化合物とを混合して混合物を生成したのち、前記混合物にケイ素化合物を添加して前記鉄元素、前記添加元素Ａ、前記添加元素Ｂ及び前記添加元素Ｄをシリカ中に含んだシリカセロゲルを生成することと、

前記シリカセロゲルを８５０℃～１２５０℃で４時間～５０時間熱処理し、イプシロン型酸化鉄と前記添加元素Ａと前記添加元素Ｂと前記添加元素Ｄとを含む複合磁性粉体を生成することと

を含む複合磁性粉体の製造方法。

（１０）

上記（１）から（８）のいずれか１つに記載の複合磁性粉体を有する磁性材料。

（１１）

上記（１）から（８）のいずれか１つに記載の複合磁性粉体を有する高密

度磁気記録媒体。

(12)

テープ状である上記(11)に記載の高密度磁気記録媒体。

(13)

上記(10)に記載の磁性材料を含む膜状またはバルク体の電波吸収材。

(14)

上記(10)に記載の磁性材料を含む膜状またはバルク体の永久磁石材料。

(15)

上記(1)から(8)のいずれか1つに記載の複合磁性粉体と生体分子と組み合わせた生体分子標識剤。

[0095] 本開示に係る磁性材料は微細粒子であっても保磁力が大きいことから高密度磁気記録媒体用途に有用である。その磁気テープの基本構造はテープの土台であるベースフィルムと、バインダー（接着剤）などに磁性粒子を混ぜた磁性層からなっている。磁性粉を接着・粘着性のある物質と混ぜ合わせてベースフィルムに塗る塗布であり、本開示に関わる磁性粒子はテープ製造方法にかかわらず、利用可能である。さらに、本開示に係る磁性材料が酸化物であることによる材料としての安定性、および、保磁力をSi/(Fe+添加)モル比、熱処理条件等により制御できることから、バインダーに磁性粒子を混ぜ合わせた膜状またはバルク体の電波吸収材、永久磁石材料、磁性粒子と生体分子と組み合わせて磁気特性を利用した生体分子標識剤・薬剤のキャリアなどに用いることができると考えられる。

[0096] 本出願は、日本国特許庁において2020年1月21日に出願された日本特許出願番号2020-007833号を基礎として優先権を主張するものであり、この出願のすべての内容を参照によって本出願に援用する。

[0097] 当業者であれば、設計上の要件や他の要因に応じて、種々の修正、コンビネーション、サブコンビネーション、および変更を想到し得るが、それらは添付の請求の範囲やその均等物の範囲に含まれるものであることが理解され

る。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化鉄と、
Co（コバルト）及びMn（マンガン）のうちの1種以上の元素である添加元素Aと、
Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）、Cs（セシウム）及びTi（チタン）のうちの1種以上の元素である添加元素Bと
を含む
複合磁性粉体。
- [請求項2] 前記添加元素Aの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bとを合わせた原子%を100としたときの1～30原子%であり、
前記添加元素Bの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bとを合わせた原子%を100としたときの1～15原子%である
請求項1に記載の複合磁性粉体。
- [請求項3] Sm及びNdのうちの1種以上の元素である添加元素Dをさらに含み、
前記添加元素Aの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bと前記添加元素Dを合わせた原子%を100としたときの1～30原子%であり、
前記添加元素Bの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bと前記添加元素Dとを合わせた原子%を100としたときの1～15原子%であり、
前記添加元素Dの含有量が、前記酸化鉄中の鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bと前記添加元素Dとを合わせた原子%を100としたときの0～10原子%である
請求項1に記載の複合磁性粉体。
- [請求項4] 前記酸化鉄がスピネル型酸化鉄からなる

請求項 1 に記載の複合磁性粉体。

[請求項5] 前記酸化鉄がイプシロン型酸化鉄及びスピネル型酸化鉄からなる請求項 1 に記載の複合磁性粉体。

[請求項6] 前記酸化鉄がスピネル型酸化鉄及び接合物からなる請求項 1 に記載の複合磁性粉体。

[請求項7] 前記酸化鉄がイプシロン型酸化鉄、スピネル型酸化鉄及び接合物からなる

請求項 1 に記載の複合磁性粉体。

[請求項8] 前記接合物が、Zr, Hf, Cs および Ti を含む酸化物または Zr, Hf, Cs および Ti を含むケイ酸化物である

請求項 6 または請求項 7 に記載の複合磁性粉体。

[請求項9] 請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の複合磁性粉体の製造方法であって、

硝酸鉄、酢酸鉄及び硫酸鉄のうちの 1 つ以上を含む、鉄元素を含有する第 1 化合物と、前記添加元素 A として Co を含む第 2 化合物と、前記添加元素 B として Zr, Hf, Cs 及び Ti のうちの 1 種以上の元素を含む第 3 化合物とを混合して混合物を生成したのち、前記混合物にケイ素化合物を添加して前記鉄元素、前記添加元素 A 及び前記添加元素 B をシリカ中に含んだシリカキセロゲルを生成することと、

前記シリカキセロゲルを 850°C ~ 1250°C で 4 時間 ~ 50 時間熱処理し、イプシロン型酸化鉄と前記添加元素 A と前記添加元素 B とを含む複合磁性粉体を生成することと、

を含み、

または、

硝酸鉄、酢酸鉄及び硫酸鉄のうちの 1 つ以上を含む、鉄元素を含有する第 1 化合物と、前記添加元素 A として Co を含む第 2 化合物と、前記添加元素 B として Zr, Hf, Cs 及び Ti のうちの 1 種以上の元素を含む第 3 化合物と、添加元素 D として Sm 及び Nd のうちの 1

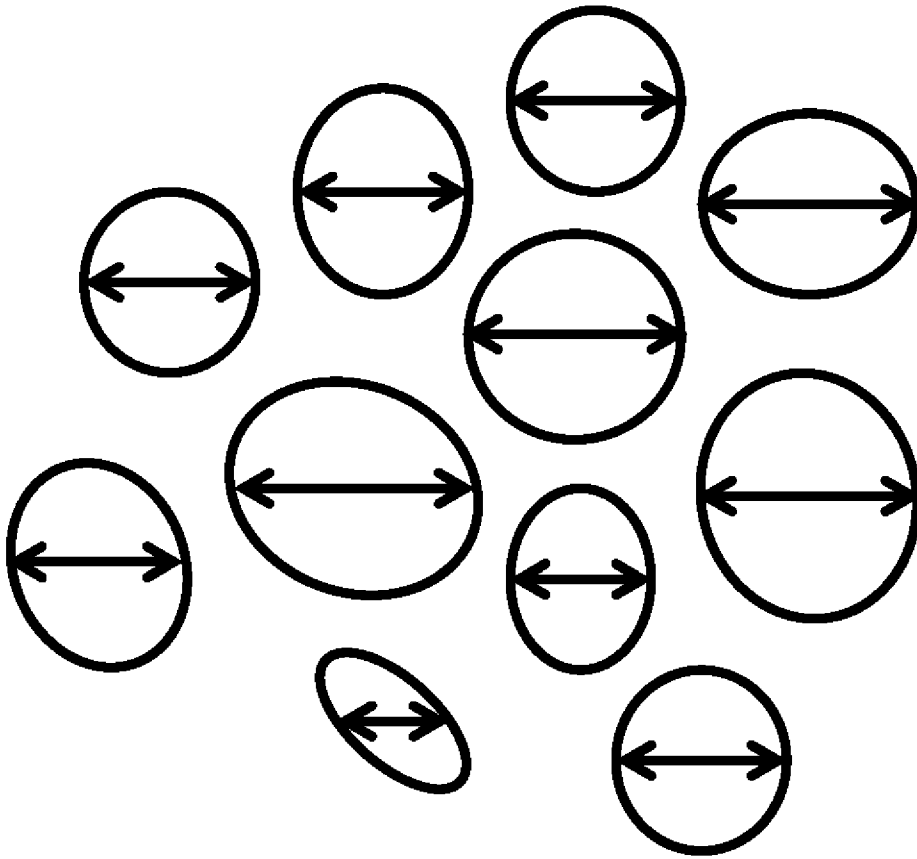
種以上の元素を含む第4化合物とを混合して混合物を生成したのち、前記混合物にケイ素化合物を添加して前記鉄元素、前記添加元素A、前記添加元素B及び前記添加元素Dをシリカ中に含んだシリカキセロゲルを生成することと、

前記シリカキセロゲルを850℃～1250℃で4時間～50時間熱処理し、イプシロン型酸化鉄と前記添加元素Aと前記添加元素Bと前記添加元素Dとを含む複合磁性粉体を生成することと

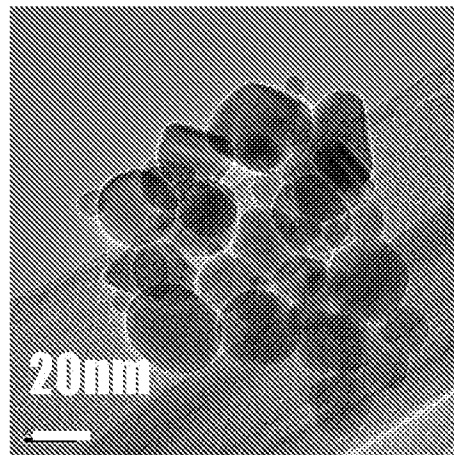
を含む複合磁性粉体の製造方法。

- [請求項10] 請求項1に記載の複合磁性粉体を有する磁性材料。
- [請求項11] 請求項1に記載の複合磁性粉体を有する高密度磁気記録媒体。
- [請求項12] テープ状である請求項11に記載の高密度磁気記録媒体。
- [請求項13] 請求項10に記載の磁性材料を含む膜状またはバルク体の電波吸収材。
- [請求項14] 請求項10に記載の磁性材料を含む膜状またはバルク体の永久磁石材料。
- [請求項15] 請求項1に記載の複合磁性粉体と生体分子と組み合わせた生体分子標識剤。

[図1]

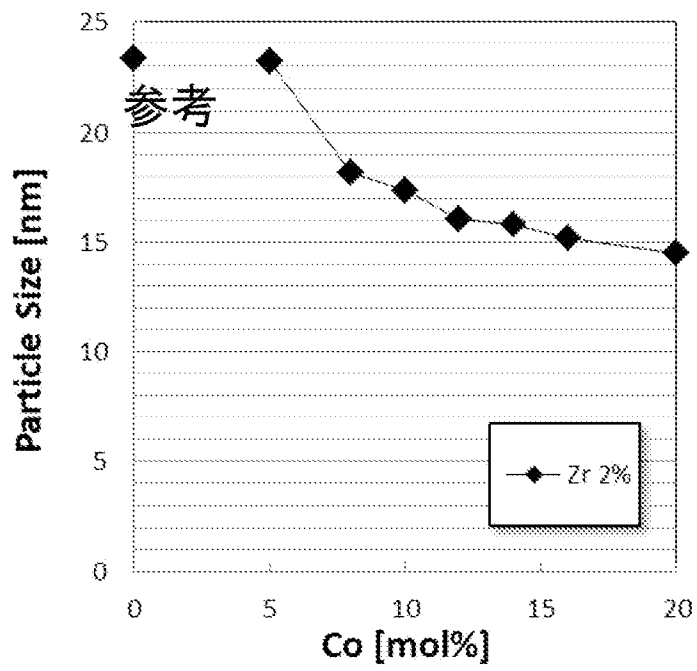


[図2]

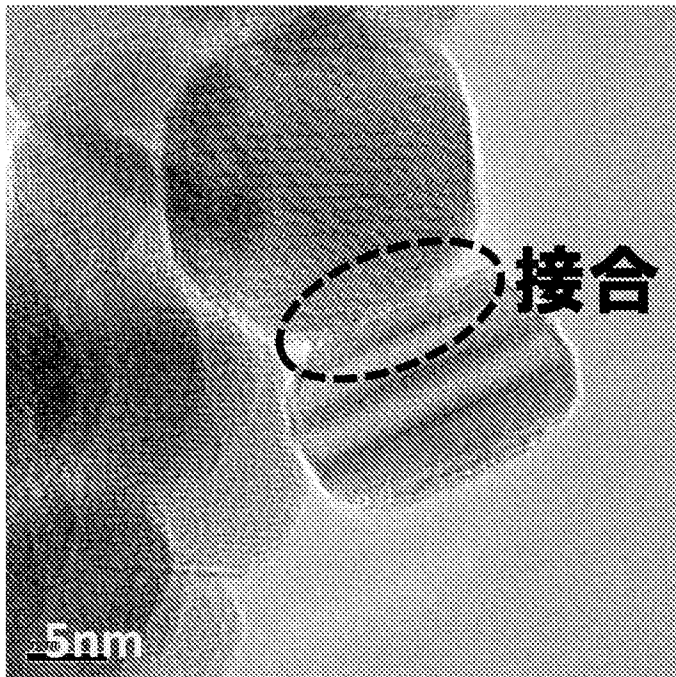


実施例4 Co 10%

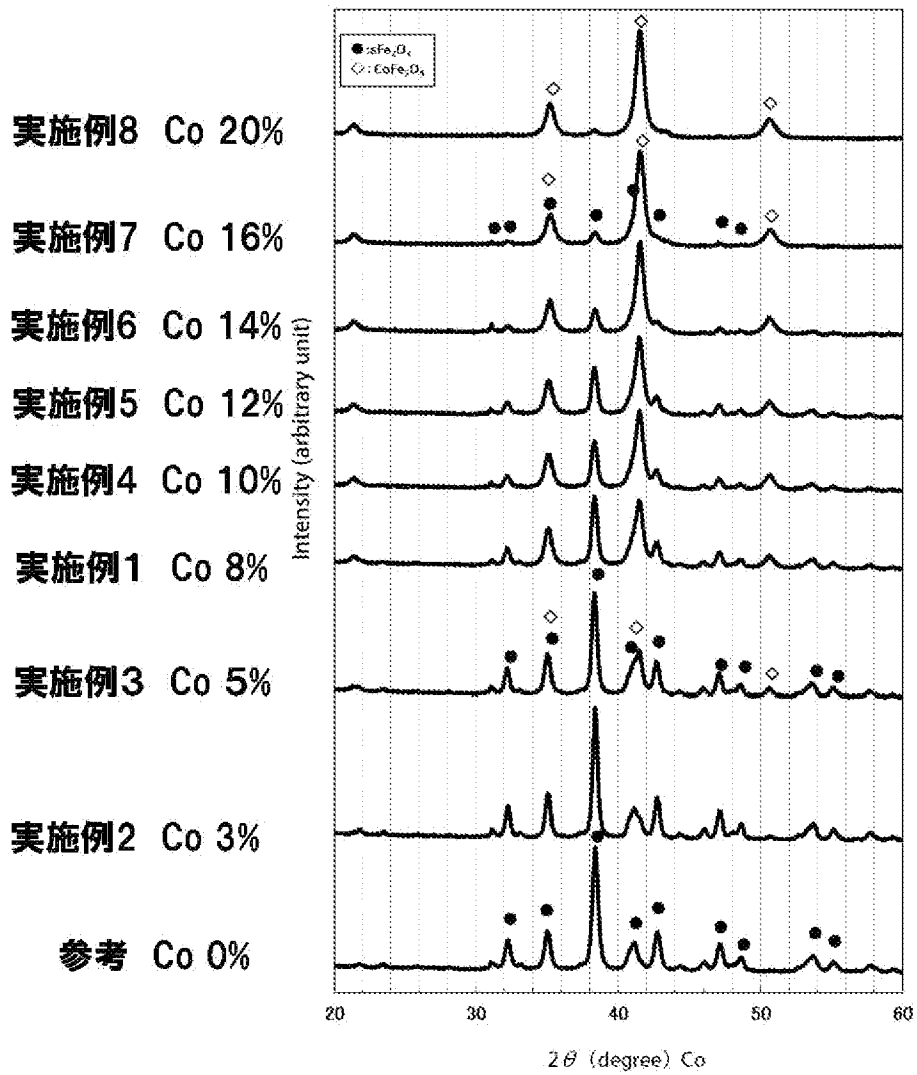
[図3]



[図4]

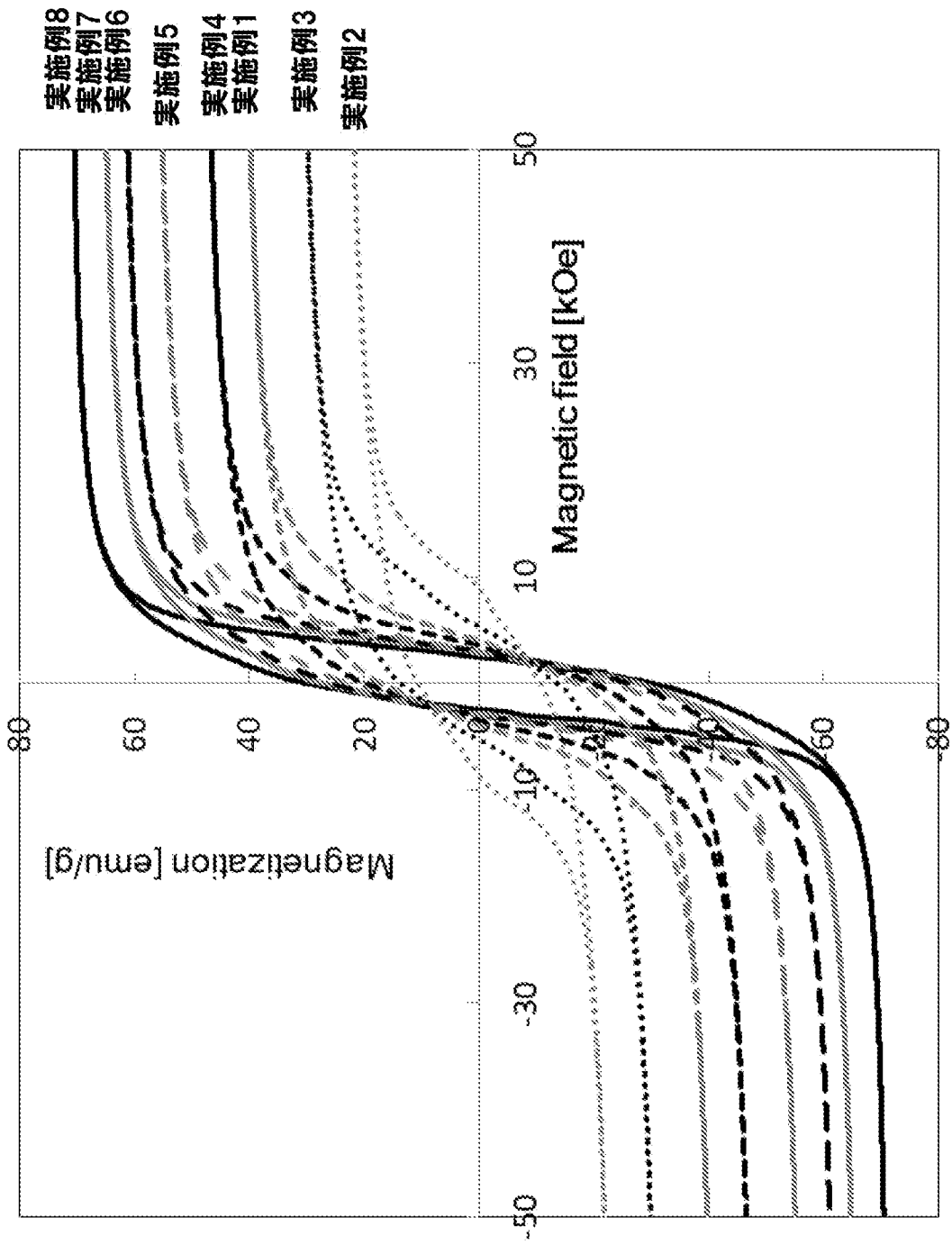


[図5]

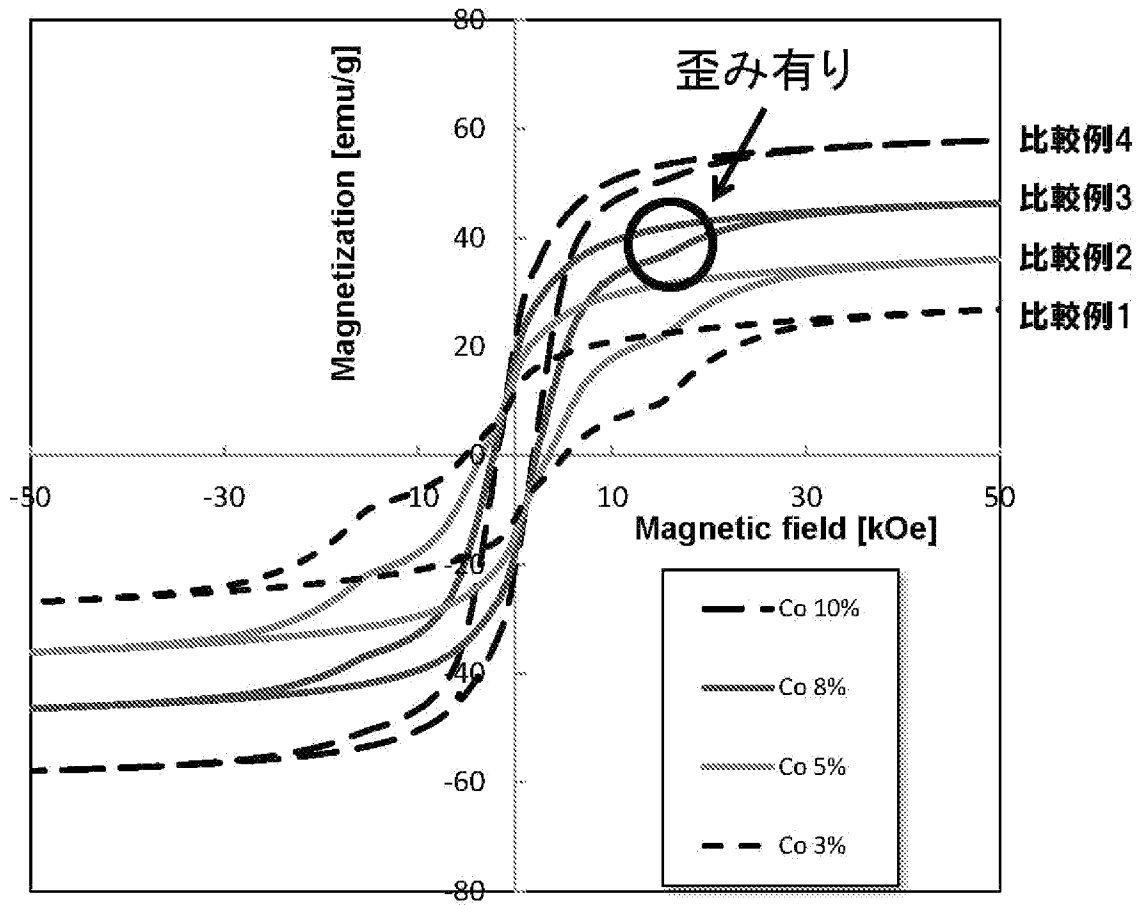


Co 0~20%

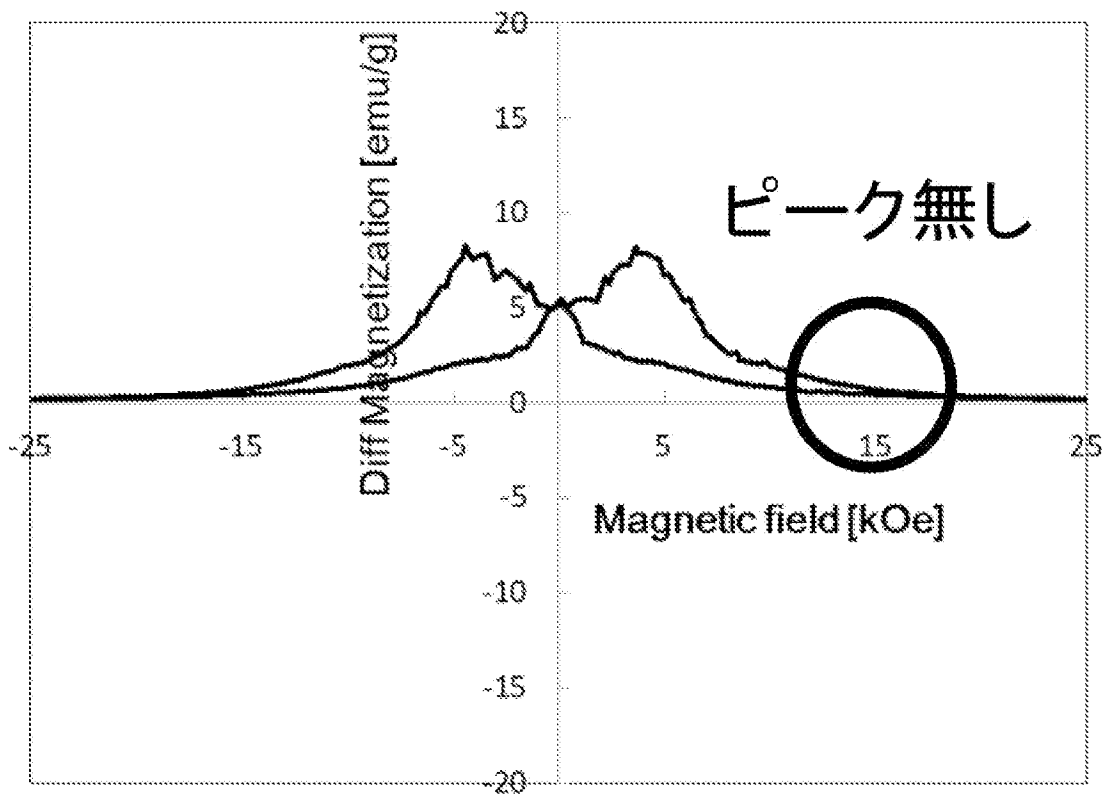
[図6]



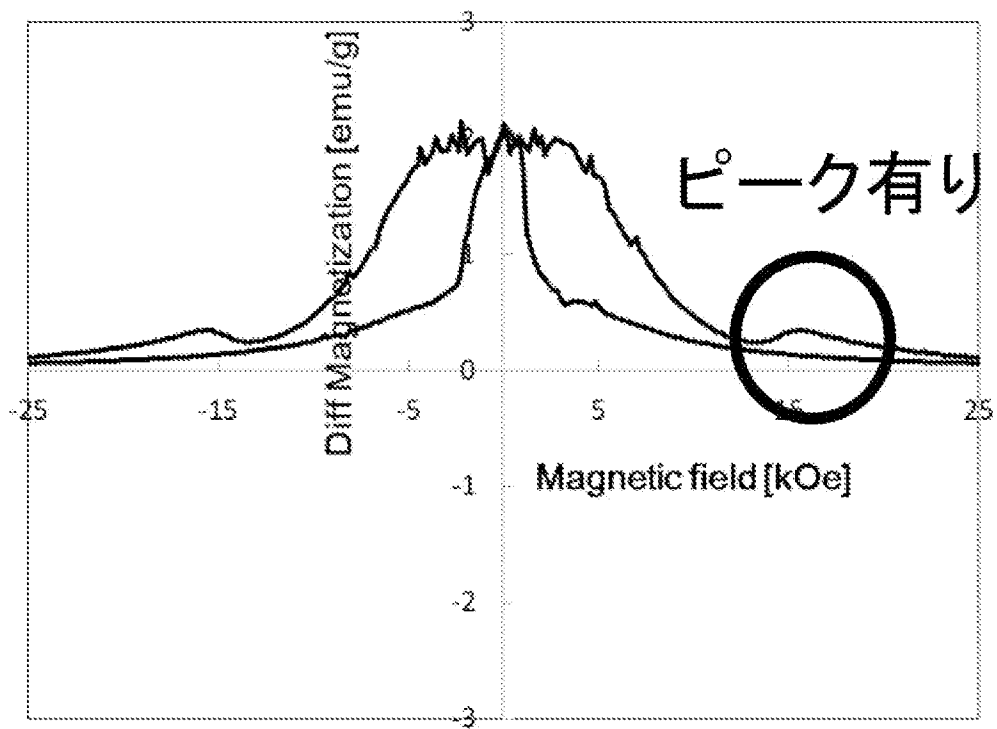
[図7]



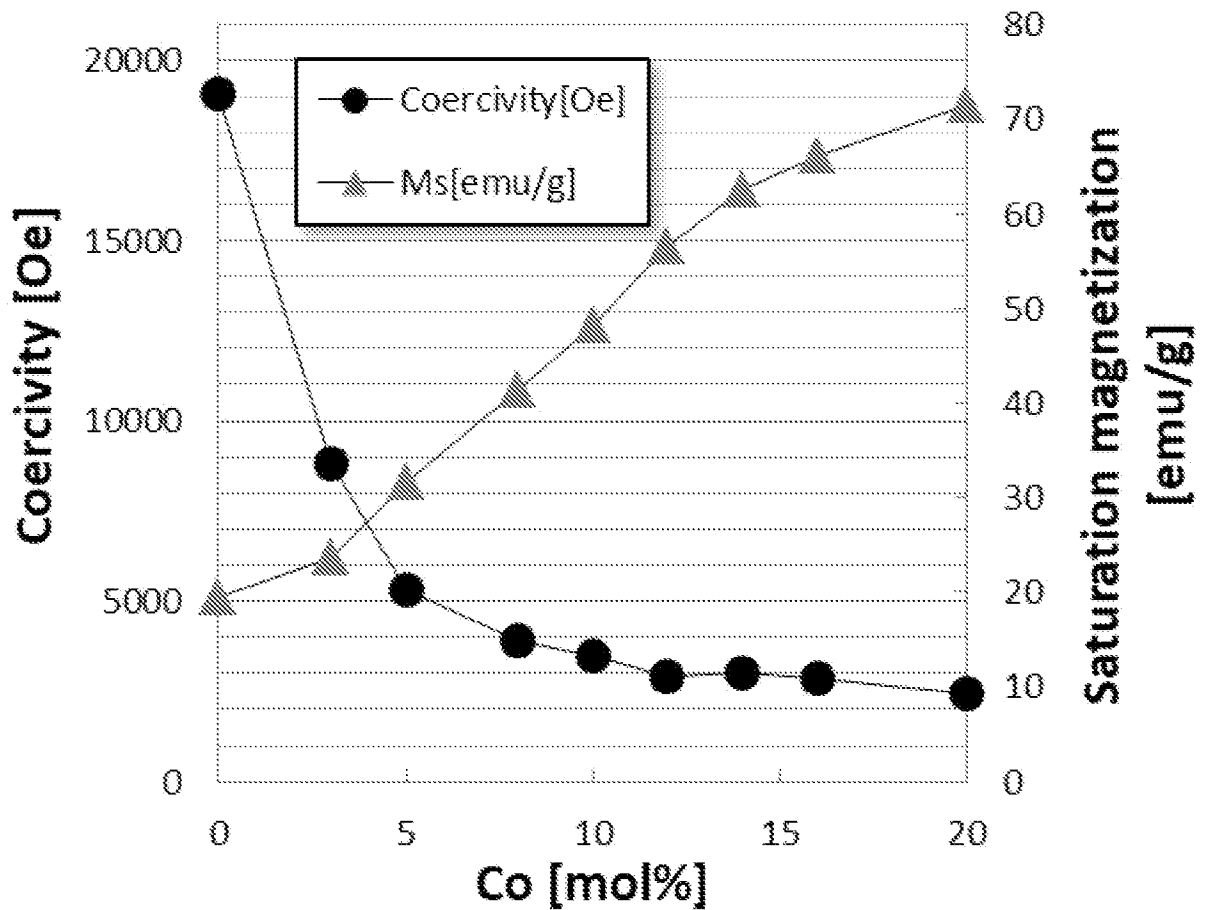
[図8]



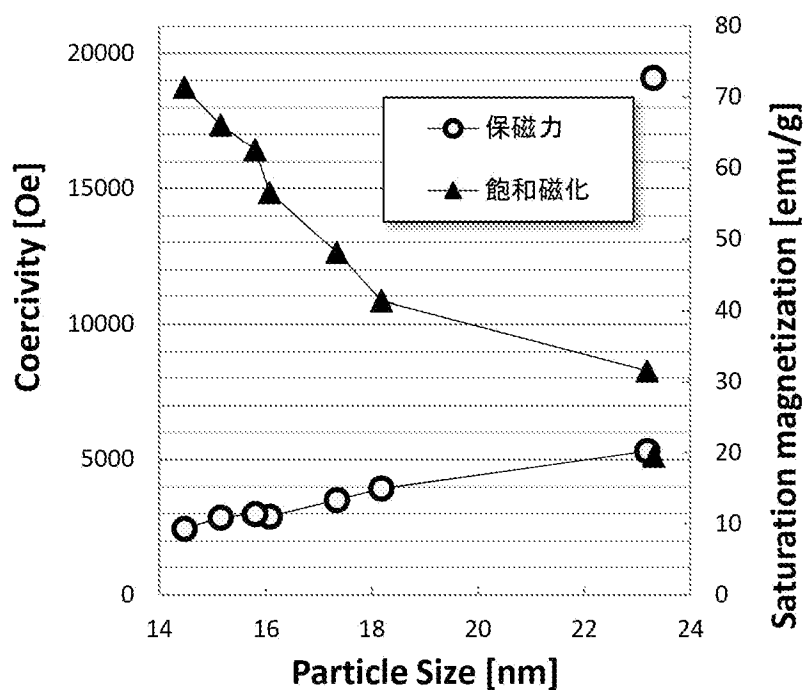
[図9]



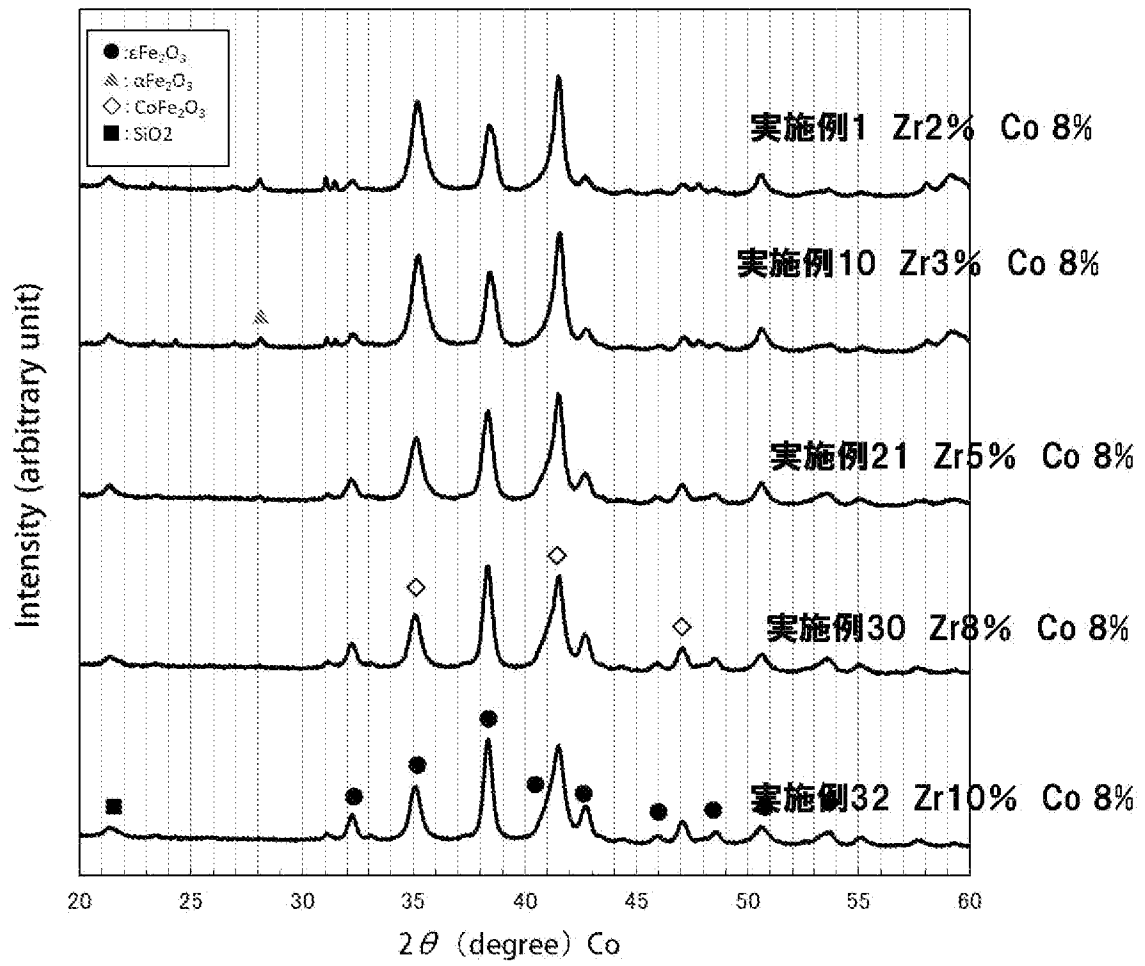
[図10]



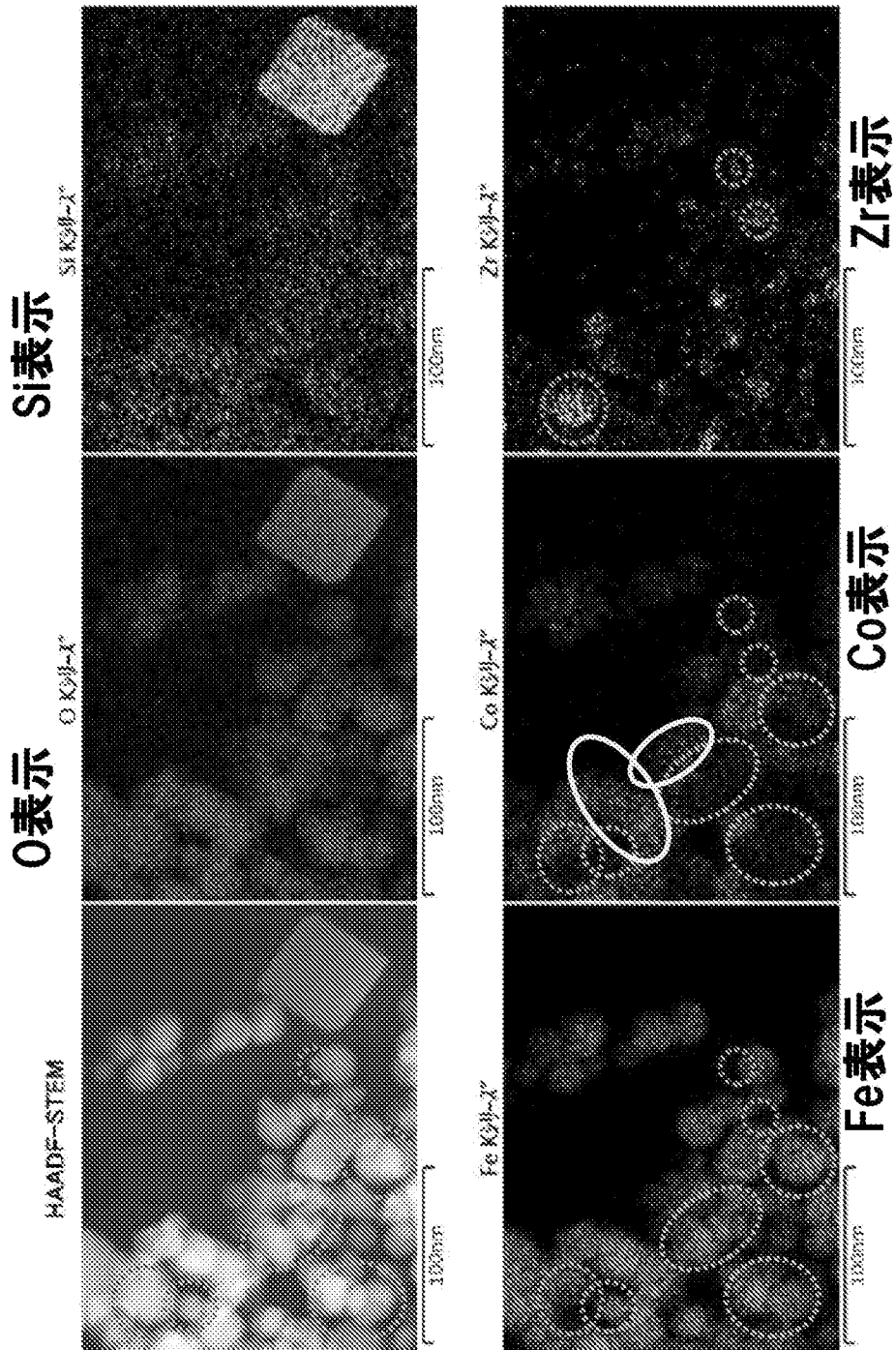
[図11]



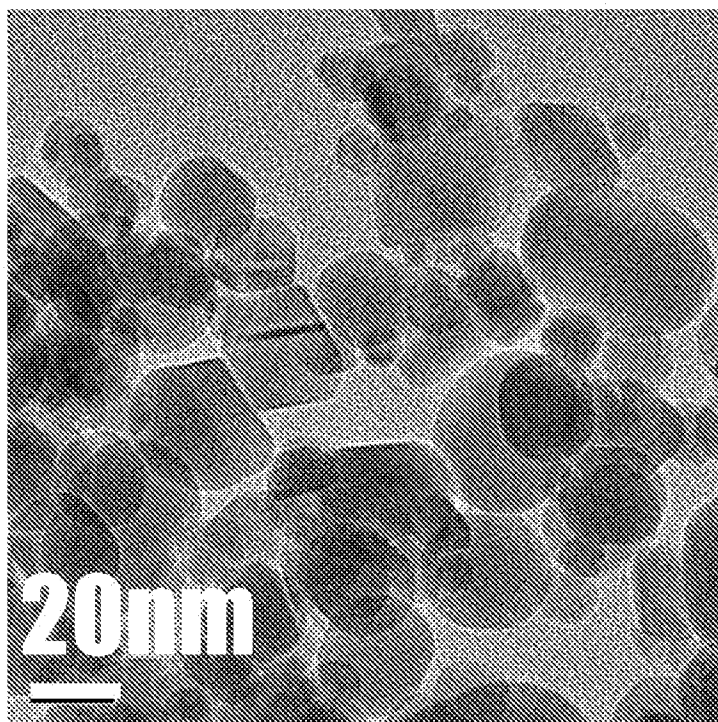
[図12]



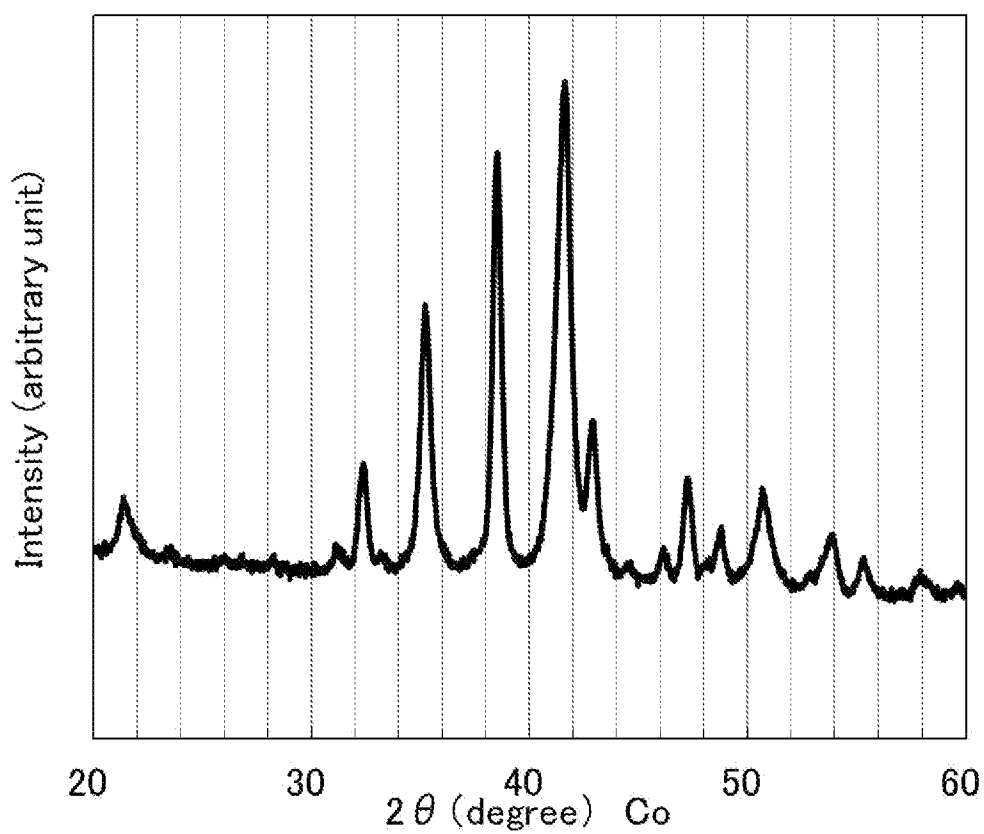
[図13]



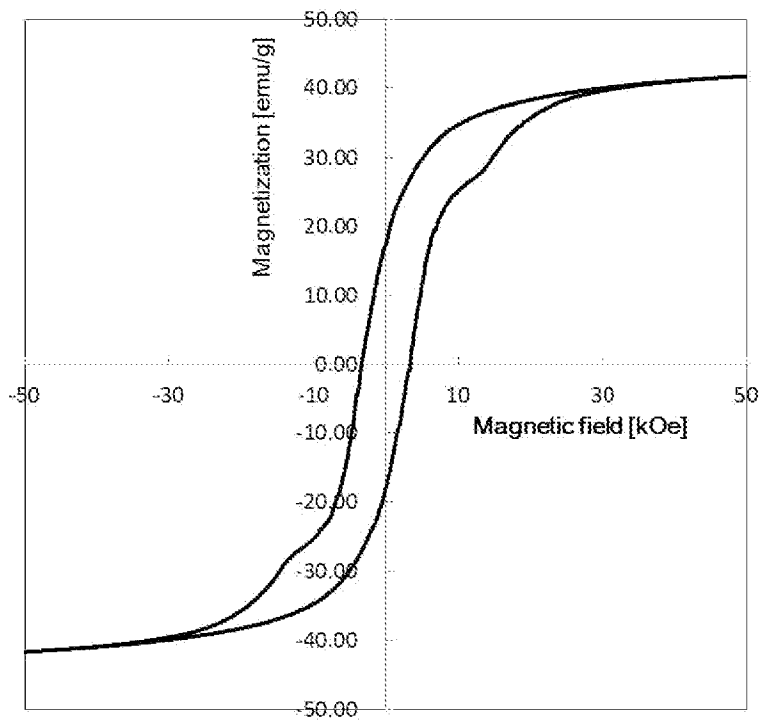
[図14]



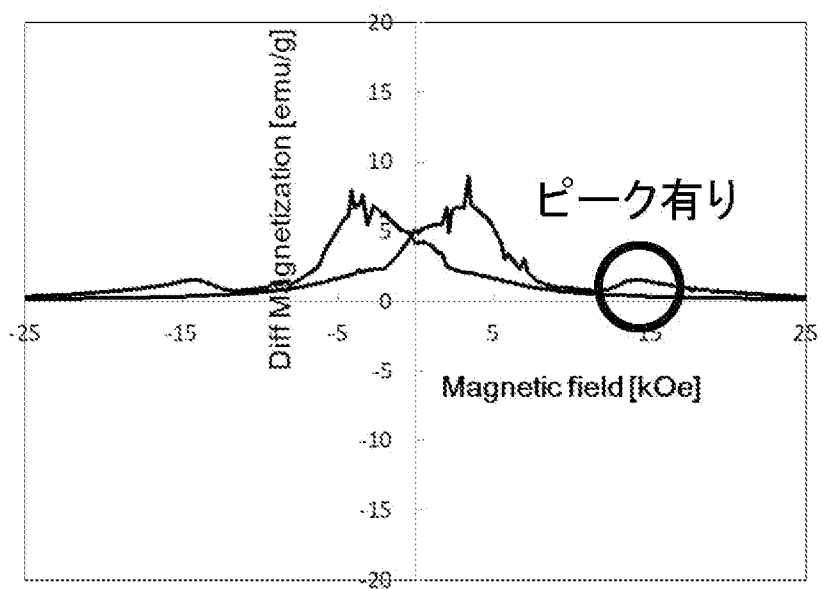
[図15]



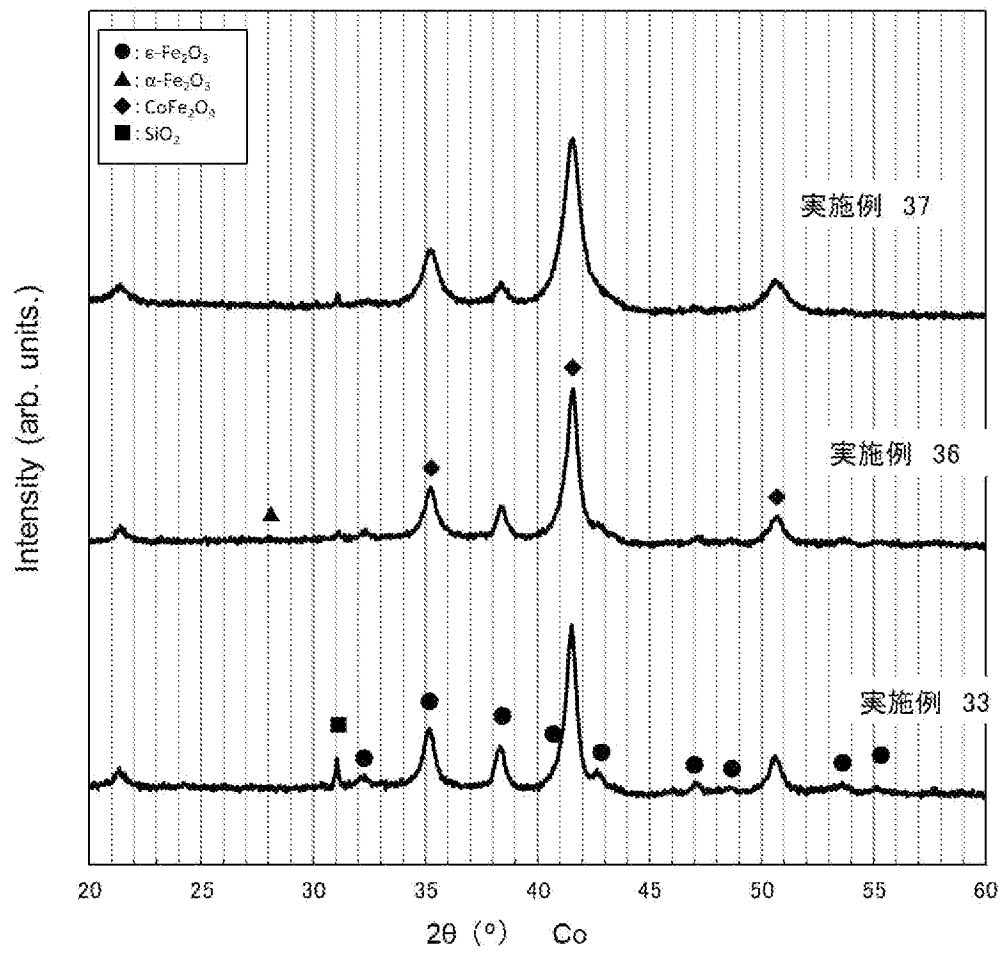
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 H01F 1/11(2006.01)i; C01G 51/00(2006.01)i; G11B 5/706(2006.01)i; G11B 5/78(2006.01)i; G11B 5/84(2006.01)i; H01F 41/02(2006.01)i
 FI: H01F1/11; C01G51/00 B; G11B5/706; G11B5/78; G11B5/84 Z; H01F41/02 G
 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)
 H01F1/11; C01G49/00; C01G49/06; C01G51/00; G11B5/706; G11B5/78; G11B5/84; H01F41/02

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 Y	JP 2019-175532 A (FUJIFILM CORPORATION) 10 October 2019 (2019-10-10) paragraphs [0015], [0046]-[0052], [0056]-[0057], [0123]-[0157]	1-2, 10-15 3-9
Y	JP 2018-110168 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 12 July 2018 (2018-07-12) paragraphs [0016]-[0017], [0022]-[00045], [0066]-[0072], [0100]-[0102]	3, 9
Y	JP 2018-182301 A (CANON INC.) 15 November 2018 (2018-11-15) paragraphs [0015]-[0082], fig. 1-2	4-9
A	JP 2011-35006 A (TDK CORPORATION) 17 February 2011 (2011-02-17) paragraphs [0018]-[0025], [0044]-[0052], fig. 1-2	1-15
P, A	WO 2020/032031 A1 (SONY CORP.) 13 February 2020 (2020-02-13) paragraphs [0017]-[0043], fig. 1	1-15

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 08 April 2021 (08.04.2021)	Date of mailing of the international search report 20 April 2021 (20.04.2021)
---	--

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/JP2021/001830

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-175532 A	10 Oct. 2019	US 2019/0304496 A1 paragraphs [0023]- [0025], [0087]- [0098], [0103]- [0107], [0278]-[0348] CN 110322902 A (Family: none)	
JP 2018-110168 A	12 Jul. 2018		
JP 2018-182301 A	15 Nov. 2018	US 2018/0301255 A1 paragraphs [0013]- [0082], fig. 1A-2 (Family: none)	
JP 2011-35006 A	17 Feb. 2011	(Family: none)	
WO 2020/032031 A1	13 Feb. 2020	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01F 1/11(2006.01)i; C01G 51/00(2006.01)i; G11B 5/706(2006.01)i; G11B 5/78(2006.01)i; G11B 5/84(2006.01)i; H01F 41/02(2006.01)i FI: H01F1/11; C01G51/00 B; G11B5/706; G11B5/78; G11B5/84 Z; H01F41/02 G</p>																																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01F1/11; C01G49/00; C01G49/06; C01G51/00; G11B5/706; G11B5/78; G11B5/84; H01F41/02</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																									
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																																		
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																																		
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-175532 A（富士フイルム株式会社）10.10.2019（2019 - 10 - 10） 段落[0015], [0046]-[0052], [0056]-[0057], [0123]-[0157]</td> <td>1-2, 10-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>3-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-110168 A（国立研究開発法人産業技術総合研究所）12.07.2018（2018 - 07 - 12） 段落[0016]-[0017], [0022]-[00045], [0066]-[0072], [0100]-[0102]</td> <td>3, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-182301 A（キヤノン株式会社）15.11.2018（2018 - 11 - 15） 段落[0015]-[0082], 図1-2</td> <td>4-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-35006 A（TDK株式会社）17.02.2011（2011 - 02 - 17） 段落[0018]-[0025], [0044]-[0052], 図1-2</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2020/032031 A1（ソニー株式会社）13.02.2020（2020 - 02 - 13） 段落[0017]-[0043], 図1</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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 2019-175532 A（富士フイルム株式会社）10.10.2019（2019 - 10 - 10） 段落[0015], [0046]-[0052], [0056]-[0057], [0123]-[0157]	1-2, 10-15	Y		3-9	Y	JP 2018-110168 A（国立研究開発法人産業技術総合研究所）12.07.2018（2018 - 07 - 12） 段落[0016]-[0017], [0022]-[00045], [0066]-[0072], [0100]-[0102]	3, 9	Y	JP 2018-182301 A（キヤノン株式会社）15.11.2018（2018 - 11 - 15） 段落[0015]-[0082], 図1-2	4-9	A	JP 2011-35006 A（TDK株式会社）17.02.2011（2011 - 02 - 17） 段落[0018]-[0025], [0044]-[0052], 図1-2	1-15	P, A	WO 2020/032031 A1（ソニー株式会社）13.02.2020（2020 - 02 - 13） 段落[0017]-[0043], 図1	1-15	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 2019-175532 A（富士フイルム株式会社）10.10.2019（2019 - 10 - 10） 段落[0015], [0046]-[0052], [0056]-[0057], [0123]-[0157]	1-2, 10-15																																	
Y		3-9																																	
Y	JP 2018-110168 A（国立研究開発法人産業技術総合研究所）12.07.2018（2018 - 07 - 12） 段落[0016]-[0017], [0022]-[00045], [0066]-[0072], [0100]-[0102]	3, 9																																	
Y	JP 2018-182301 A（キヤノン株式会社）15.11.2018（2018 - 11 - 15） 段落[0015]-[0082], 図1-2	4-9																																	
A	JP 2011-35006 A（TDK株式会社）17.02.2011（2011 - 02 - 17） 段落[0018]-[0025], [0044]-[0052], 図1-2	1-15																																	
P, A	WO 2020/032031 A1（ソニー株式会社）13.02.2020（2020 - 02 - 13） 段落[0017]-[0043], 図1	1-15																																	
* 引用文献のカテゴリー	“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																																		
“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	“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																																		
“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	“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																																		
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“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																																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p>08.04.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.04.2021</p>																																		
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>久保田 昌晴 5D 4230</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3551</p>																																		

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/JP2021/001830

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-175532	A	10.10.2019	US 2019/0304496 A1 段落[0023]-[0025], [0087]- [0098], [0103]-[0107], [0278]-[0348] CN 110322902 A	
JP	2018-110168	A	12.07.2018	(ファミリーなし)	
JP	2018-182301	A	15.11.2018	US 2018/0301255 A1 段落[0013]-[0082], 図1A-2	
JP	2011-35006	A	17.02.2011	(ファミリーなし)	
WO	2020/032031	A1	13.02.2020	(ファミリーなし)	