

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4895151号
(P4895151)

(45) 発行日 平成24年3月14日(2012.3.14)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int. Cl.	F I		
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 0 3 S	
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00	X	
B 2 2 F 1/02 (2006.01)	B 2 2 F 1/02	E	
G 1 1 B 5/706 (2006.01)	G 1 1 B 5/706		
G 1 1 B 5/712 (2006.01)	G 1 1 B 5/712		

請求項の数 6 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-45156 (P2005-45156)
 (22) 出願日 平成17年2月22日(2005.2.22)
 (65) 公開番号 特開2005-273011 (P2005-273011A)
 (43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)
 審査請求日 平成20年1月12日(2008.1.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-53554 (P2004-53554)
 (32) 優先日 平成16年2月27日(2004.2.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区芝浦一丁目2番1号
 (72) 発明者 所 久人
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
 (72) 発明者 金子 泰
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
 (72) 発明者 藤井 重男
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内

審査官 浅井 雅弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄系ナノサイズ粒子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Feを主成分とし、Coを含む組成を有する球状の金属粒子であり、
CoとFeの質量比Co/Feが0.3~0.9の範囲であるとともに、
 膜厚が1~200nmのCの被覆層を有することを特徴とする鉄系ナノサイズ粒子。

【請求項2】

Feを主成分とし、CoおよびNiを含み、CoとFeの質量比Co/Feが0.3~0.9、NiとFeの質量比Ni/Feが0.01~0.5の範囲であり、
 膜厚が1~200nmのCの被覆層を有することを特徴とする鉄系ナノサイズ粒子。

【請求項3】

前記金属粒子は、FeとCo、またはFeとCoおよびNiの結晶質合金であることを特徴とする請求項1または2に記載の鉄系ナノサイズ粒子。

【請求項4】

前記金属粒子は、X線回折パターンにおける面心立方晶構造の(111)回折ピークと体心立方晶構造の(110)回折ピークの強度比I(111)/I(110)が0.2以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の鉄系ナノサイズ粒子。

【請求項5】

Feを主成分とし、Coを含む組成を有する球状の金属粒子であり、
CoとFeの質量比Co/Feが0.3~0.9の範囲であるとともに、
 膜厚が1~200nmの被覆層を有し、

前記被覆層は、金属元素M（金属元素Mは、Al、As、B、Ce、Co、Cr、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Ti、V、Zr、Sc、Si、Y、Taから選ばれた一種以上）の酸化物もしくは窒化物であることを特徴とする鉄系ナノサイズ粒子。

【請求項6】

Feを主成分としてCoを含む酸化物粉末と、Cを含有する粉末とを混合して混合粉末とし、前記混合粉末を非酸化性雰囲気中で熱処理することによって、

Feを主成分とし、Coを含む組成を有する球状の金属粒子であり、CoとFeの質量比Co/Feが0.3～0.9の範囲であるとともに、膜厚が1～200nmのCの被覆層を有する鉄系ナノサイズ粒子を得ることを特徴とする鉄系ナノサイズ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気テープ、磁気記録ディスクなどの磁気記録媒体や、電波吸収体、インダクタ、プリント基板等の電子デバイスや、生体物質抽出用の磁気ビーズなどに使用される鉄系ナノサイズ粒子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器の小型軽量化に伴い、電子デバイスを構成する材料自体も従来のミクロンサイズからナノサイズへと小粒子化が要求されている。しかも、同時に電子デバイスの高性能化も必要とされている。例えば特許文献1には、磁気記録密度を向上させるために、磁気テープに塗布する磁性粒子には、磁化が高くかつナノサイズの粒子であることが要求されることが記載されている。このナノサイズ粒子としては、フェライトやマグネタイトなどの酸化物粒子または金属粒子を使用することが可能であるが、性能面では磁化が大きい金属粒子が好ましい。金属からなるナノサイズ粒子は、通常共沈法や水熱合成法などで代表される液相合成法により製造されている。また最近では、このナノサイズ粒子を金属有機物の熱分解を利用して製造することも行われている。例えば、特許文献2には、Fe(CO)₅からFeを主体とするナノサイズ粒子を合成する方法が記載されている。また、特許文献3にはプラズマの熱を利用した気相成長法で被覆金属微粒子を生成することが記載されている。

20

【0003】

30

上記ナノサイズ粒子に含まれるFeは、一般的に常温・常圧下で体心立方晶構造の相が安定であるが、非特許文献1に記載されているように、粒子サイズが75nmよりも微細化すると面心立方晶構造の相が常温・常圧下で安定に存在することが知られている。しかし上記相は室温で常磁性を示すため、相の出現はFe系ナノサイズ粒子の磁気特性低下の原因となる。なお微小-Fe粒子は単純冷却によっては相へと変態せず、その変態は応力などの外力によって誘起される。

【0004】

さらに、金属粒子は酸化し易いため、大気中で取り扱うと、磁気特性が劣化してしまう、あるいは粒子が激しく酸化して燃えてしまうといった問題が生ずる。そこで、例えば粒径が1μm以下の金属粒子を製造する場合、金属粒子表面の酸化を防止するため、金属粒子表面に耐酸化被膜を形成することが不可欠である。例えば特許文献4には、金属粒子に炭素質物質および金属含有物質を用いた高温熱処理等を施してグラファイトを被覆することが記載されている。

40

【0005】

【特許文献1】特開2000-30920号公報（第9～11頁、図2）

【特許文献2】特開平9-86915号公報（第4頁、表1）

【特許文献3】特開平7-54008号公報（第20頁）

【特許文献4】特開平9-143502号公報（第3～4頁、図5）

【非特許文献1】「アクタ・メタラージカ 15 1967 (Acta Metallurgica 15 1967)」1967年、p.1133

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献4に記載された方法で、Feを主成分とする鉄系ナノサイズ粒子を被覆すると、生産効率が低下するという問題がある。また、従来の組成では、Feからなる金属粒子が微細化すると面心立方晶構造を有する常磁性の相が析出するため、磁気特性が低下するという問題がある。また、ナノサイズ金属粒子における耐食性被膜の膜厚は金属部分の直径より小さいことが望ましいが、十分な耐食性を得るためには金属部分の直径より大きくなってしまふ場合が多かった。これでは折角ナノサイズ粒子を作製しても、被覆層の厚みが厚いとナノサイズ粒子としての意味を為さなくなってしまう。

10

【0007】

したがって、本発明の目的は薄くても耐酸化性に優れた被覆を有し且つ磁気特性に優れた鉄系ナノサイズ粒子を提供することである。

本発明の他の目的は、高い磁化を有し、かつ耐酸化性に優れた鉄系ナノサイズ粒子を効率よく得ることのできる製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明者らは、鋭意検討した結果、Feを主成分とし、CoおよびNiのうち少なくとも一種を含む鉄系ナノサイズ粒子が、耐酸化性、磁気特性に優れること、特にFe系組成にCoまたはCoとNiを添加して、Fe-Co系の2元系組成またはFe-Co-Ni系の3元系組成とすることにより、相の析出が抑制されることを見出した。また、炭素被覆層または炭素を主成分とする被覆層、または特定の金属酸化物もしくは金属窒化物の被覆層を形成することにより、金属粒子の酸化が防止されることを見出し、本発明に至った。

20

【0009】

本発明の鉄系ナノサイズ粒子は、Feを主成分とし、CoおよびNiのうちの少なくとも一種を含む組成を有する球状の金属粒子であり、膜厚が1~200nmの被覆層を有することを特徴とする。Feを主成分とし、CoおよびNiのうちの少なくとも一種を含むことにより、磁気特性を向上させることができると同時に、コアとなる金属粒子の耐蝕性も向上させることができる。十分な耐蝕性を保つには前記膜厚の下限を1nm以上とする。さらに鉄系ナノサイズ粒子として十分な磁気特性を発現するために前記膜厚の上限を200nmとする。高磁気特性の観点からは、より好ましくは40nm以下である。前記金属粒子の粒径はナノサイズ、すなわち1~1000nmの範囲にあることが望ましいが、10~1000nmの範囲にあることがより望ましい。球状とは、紡錘状および針状の形状を排する趣旨である。前記金属粒子の形態は、単一の球状もしくは複数の球を接合した集合体形状であり、望ましくは単一の球状であるものとする。このため、得られるナノサイズ粒子粉末はゲータイトのような紡錘状の粒子を水素で還元した粒子等に比べて流動性に優れるといった特徴も有する。よって、本発明のナノサイズ粒子はゲータイト等に比べて凝集し難く、独立分散状態が得やすいという点で有利である。比表面積が大きいので磁気ビーズ等の用途に適している。また、軟磁気特性の点でも本発明のナノサイズ粒子は優れている。

30

40

【0010】

また、前記金属粒子は、Feと、CoおよびNiのうちの少なくとも一種との結晶質合金であることが好ましい。Feと、CoおよびNiのうちの少なくとも一種が結晶質合金として存在することによって磁気特性の改善が図られるほか、均質なナノサイズ粒子となる。

【0011】

さらに、前記金属粒子は、FeおよびCoを含み、CoとFeの質量比Co/Feが0.3~0.9の範囲であることが好ましい。飽和磁化を高くするためには特にこの組成比であることが望ましい。また、前記金属粒子は、Fe、CoおよびNiを含み、CoとF

50

eの質量比C o / F eが0.3~0.9、N iとF eの質量比N i / F eが0.01~0.5の範囲であることも磁気特性向上の観点から好ましい。

【0012】

さらに、前記金属粒子は、そのX線回折パターンにおける面心立方晶構造の(111)回折ピーク(-F e相に相当)と体心立方晶構造の(110)回折ピーク(-F e相に相当)の強度比I(111)/I(110)が0.2以下であることを特徴とする。

【0013】

また、前記金属粒子は、F eおよびN iを含み、N iとF eの質量比N i / F eが0.01~0.1または0.4~15のいずれかの範囲であってもよい。

【0014】

前記被覆層はCの被覆層またはCを主成分とする被覆層とすることができる。

【0015】

また、前記被覆層は金属元素M(金属元素Mは、A l、A s、B、C e、C o、C r、G a、H f、I n、M n、N b、T i、V、Z r、S c、S i、Y、T aから選ばれた一種以上)の酸化物もしくは窒化物で構成することもできる。被覆層の構成元素は、より好ましくはA l、B、N b、T i、V、Z rのいずれかとする。なお、A sやBは半金属的な元素であるが、本明細書では、酸化物もしくは窒化物を構成する元素として、A sやBも“金属元素”に包含する。

【0016】

また、本発明においては、被覆層に含まれる金属の元素Mは、酸化物の標準生成自由エネルギーが

$$G_{(F e, C o, N i) - O} < G_{M - O}$$

という関係を満たす元素Mであることが好ましい。より好ましいM元素はA l、B、N b、T i、V、Z rである。さらに、前記被覆層は窒化硼素(BN)からなることがより望ましい。被覆層の膜厚は1~200nmの範囲が好ましく、1nm未満では十分な耐食性が得られない。また、被覆層の膜厚が200nm超では磁性成分である金属粒子の体積率が低下し、磁化が著しく低下する。より好ましくは1~40nmである。

【0017】

本発明の鉄系ナノサイズ粒子の製造方法は、F eを主成分としてC oおよびN iのうちの1種以上の元素を含む酸化物粉末と、Cを含有する粉末とを混合して混合粉末とし、前記混合粉末を非酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする。該方法によって、F eを主成分としてC oおよびN iのうちの1種以上の元素を含む金属粒子をCの被覆層もしくはCを主成分とする被膜層で覆ったナノサイズ粒子を、極めて簡易な方法で提供することができる。

【0018】

本発明の鉄系ナノサイズ粒子の製造方法は、F eを主成分としてC oおよびN iのうちの1種以上の元素を含む酸化物粉末と、金属元素M(金属元素Mは、A l、A s、B、C e、C o、C r、G a、H f、I n、M n、N b、T i、V、Z r、S c、S i、Y、T aから選ばれた一種以上)を含む粉末とを混合して混合粉末とし、前記混合粉末を非酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする。該方法によって、F eを主成分としてC oおよびN iのうちの1種以上の元素を含む金属粒子を金属元素Mの酸化物もしくは窒化物である被膜層で覆ったナノサイズ粒子を、極めて簡易な方法で提供することができる。

【0019】

本発明の鉄系ナノサイズ粒子の製造方法は、F eを主成分としてC oおよびN iのうちの1種以上の元素を含む酸化物粉末と、F e、C o、N iより酸化されやすい元素粉末とを混合して混合粉末とし、前記混合粉末を非酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

F eを主成分としてC oおよびN iのうちの少なくとも一種以上を含む組成を有する球

10

20

30

40

50

状の金属粒子の表面に、膜厚が1～200nmの範囲内である被覆層を有する本発明の鉄系ナノサイズ粒子により、優れた磁気特性と、優れた耐酸化性を得ることができる。本発明に係る製造方法により、表面が耐酸化性被膜で被覆された、凝集しにくいナノサイズ粒子を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明において、金属粒子はFeを主成分としてCoおよびNiのうちの少なくとも一種以上を含む組成の粒子である。前記金属粒子の粒径は、例えば1～1000nmの範囲内とすることができるが、特に10～1000nmの範囲が好ましい。1nm未満のものは製造上粒径制御が困難である他、10nm未満であると超常磁性の発現により磁化が低下してしまい好ましくなく、1000nmを超えると金属粒子を前記被覆層が完全に被覆することが出来なくなり耐蝕性を維持できなくなるので好ましくない。10～1000nmの範囲において、本発明の合金化による相低減、磁気特性向上の効果が顕著になる。なお、ここでいう粒径は金属粒子の核の部分の粒径である。また、Feと、CoおよびNiのうちの少なくとも一種は、結晶質合金として存在する。これによって磁気特性の向上が図られるとともに均質なナノサイズ粒子を得ることができる。さらにFeを主成分としてCoおよびNiのうちの少なくとも一種以上を含んでいることにより、熱処理工程における当該金属粒子の粒成長を抑制することができ、同時に耐蝕性を向上させることができる。すなわちCoおよびNiのうちの少なくとも一種以上を含むことにより粗大粒子の生成を抑制し、なおかつたとえ前記被覆層が不十分であったとしても酸化による磁気特性の劣化を抑制することができる。CoおよびNiの含有量は、最終的に鉄系ナノサイズ粒子とした時に、CoがFeに対する質量比で0.3～0.9の範囲内にあり、NiがFeに対する質量比で0.01～0.5の範囲内にあることが好ましい。これにより、磁気特性として、例えば飽和磁化が $120 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 以上を得ることも可能となる。Fe-Coの2元系組成は、鉄系ナノサイズ粒子が例えば磁気記録媒体や磁気ビーズに使用される場合に適用することが好ましい。この2元系組成においては、FeにCoを添加して合金化させることにより、相から高温相である相への転移温度が上昇して相が安定化するため、Fe相の析出を抑制することができる。CoのFeに対する質量比が0.3未満の場合はCoの添加効果が期待できず、0.9を越える場合は飽和磁化が $120 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 未満となる。上記好適範囲のCoを含むことにより相の析出を抑制でき、X線回折パターンにおいて面心立方晶構造の(111)回折ピーク(相に相当する)と体心立方晶構造の(110)回折ピーク(相に相当する)の強度比 $I(111) / I(110)$ が0.2以下となり、高い飽和磁化が得られる。また、Fe-Co-Niの3元系組成においても上記と同様の効果が期待されるが、軟磁気特性に優れるという特徴があり、高い飽和磁化と低い磁歪を有する材料が得られる。そして、Niの添加量が質量比で0.01未満では磁歪が大きく、Niの添加量が質量比で0.5超では飽和磁化が $120 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 未満となる。

【0022】

また、FeにNiを添加して合金化させることにより、軟磁気特性が改善され低保磁力・高透磁率が発現する。軟磁気特性の改善は、磁化が飽和しやすいうことを意味する。すなわち、軟磁気特性が改善された粒子では高透磁率であるが故に、特に0.3T以下の低磁界を印加した場合でも高磁化を示し、磁界に対する粒子の反応性が良くなる。また、FeとNiを合金化させることにより、耐食性の向上にも寄与する。さらに熱力学的考察によればNi酸化物はFe酸化物よりも容易に還元されるため、製造上、より低い温度での熱処理を可能にする。NiのFeに対する質量比は0.01～0.1または0.4～1.5のいずれかの範囲であることが好ましい。Niを含有することで低保磁力・高透磁率が発現して軟磁気特性が改善されるが、NiのFeに対する質量比が該範囲を外れると飽和磁化が $40 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 未満まで低下し、フェライトで代表される酸化物磁性材料との優位差が消失してしまうので好ましくない。

【0023】

10

20

30

40

50

上記の金属粒子は、製造上混入し得る不純物もしくは原料由来の不可避的不純物である C、N、O のうちの一種以上の元素を 10 ~ 100000 ppm の範囲で含有することができる。不純物量が 10 ppm 未満では表面が活性なため、発火しやすく、100000 ppm 超では飽和磁化が $120 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 未満となってしまう。ppm は、粉末の単位質量当たりの不純物含有量を質量百万分率で表した単位に相当する。

【0024】

本発明においては、例えば次のようにして、上記金属粒子の表面に被覆層（好ましくは耐酸化性被覆）を形成することができる。まず、上記金属粒子の主成分である Fe、Co および Ni を含む酸化物粉末を準備する。この酸化物粉末の粒径は、目標とする鉄系ナノサイズ粒子の粒径に応じて選択することができるが、実用的には 10 ~ 10000 nm の範囲が好適である。Fe、Co および Ni を含む酸化物粉末としては、Fe の酸化物と Co もしくは Ni の酸化物粉末との混合粉末であっても良いし、Fe と Co と酸素を含んだ化合物粉末或いは Fe と Ni と酸素を含んだ化合物粉末であっても良い。あるいは上記酸化物粉末と Fe と Co と酸素を含んだ粉末の混合粉末であっても良い。Fe の酸化物粉末としては、例えば Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、FeO が挙げられ、Co の酸化物としては、例えば Co_2O_3 、 Co_3O_4 が挙げられ、Ni の酸化物としては、例えば NiO が挙げられる。Fe と Co と酸素を含んだ化合物としては、例えば CoFe_2O_4 が挙げられ、Fe と Ni と酸素を含んだ化合物としては例えば NiFe_2O_4 などが挙げられる。

【0025】

次に、上記金属粒子の表面に、C の被覆層もしくは C を主成分とする被膜層、ならびに Al、As、B、Ce、Co、Cr、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Ti、V、Zr、Sc、Si、Y、Ta から選ばれた一種以上の金属元素（M 元素）の酸化物もしくは窒化物の被覆層が形成される。被覆層として、本発明では金属の M 元素の酸化物もしくは窒化物が望ましい。上記の金属の M 元素は、酸化物の標準生成自由エネルギーが数 1 という関係を満足するので、Fe、Co および Ni を含む酸化物を還元することができる。

【0026】

【数 1】

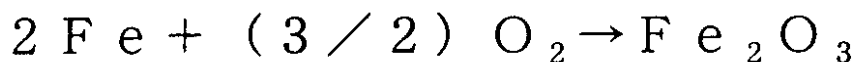
$$\Delta G_{(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})-\text{O}} \geq \Delta G_{\text{M}-\text{O}}$$

【0027】

ここで、 $G_{(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})-\text{O}}$ は化学反応式である数 2 に示すように Fe、Co および Ni が酸素と反応し、その酸化物を形成する反応の標準生成自由エネルギーである。

【0028】

【数 2】



【0029】

ここで、 $G_{\text{M}-\text{O}}$ は金属の M 元素が酸素と反応し、酸化物を形成する反応の標準生成自由エネルギーであり、M 元素は Fe、Co および Ni より酸化されやすい元素と定義される。

【0030】

例えば、Fe の酸化物として Fe_2O_3 を考えた場合、 $G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -740 \text{ kJ} / \text{mol}$ よりも小さい $G_{\text{M}-\text{O}}$ を有する酸化物は、 Al_2O_3 、 As_2O_5 、 B_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 In_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 V_3O_5 、 ZrO_2 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、あるいは各種の希土類元素の酸化物等が挙げられる。

【0031】

10

20

30

40

50

なお、M元素を含む粉末は、M元素単体であっても構わないが、炭化物(M-C)、ほう化物(M-B)、窒化物(M-N)であっても構わない。M元素としてはBを選択し、非酸化性雰囲気として窒素ガス(N₂)を用いた場合に、最も良い結果が得られる。この場合、被覆層として窒化ほう素(BN)が形成され、本発明の鉄系ナノサイズ粒子に優れた耐酸化性が付与される。特に、BNは潤滑性に優れるため、ナノサイズ粒子が凝集することなく、個々のナノサイズ粒子が独立分散した状態を形成しやすくなるといった利点を有する。また、CもFe, CoおよびNiを含む酸化物を還元することができる。したがって、M元素を含む粉末と同様、Cを含有する粉末も用いることができる。M元素を含有する金属粉末、Cを含有する粉末の粒径は1~10000nmの範囲内にあることが好ましく、還元反応をさらに効率的に行なうためには1nm~1000nmの範囲内がより好ましい。なお、BやAsは半金属的な元素であるが、ここでは金属元素と呼ぶことにする。

10

【0032】

上記M元素を含む被覆層やCの被覆層もしくはCを主成分とする被膜層は、例えばFe, CoおよびNiを含む酸化物粉末と、M元素(Mは、Al、As、B、Ce、Co、Cr、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Ti、V、Zr、Sc、Si、Y、Taから選ばれる一種以上)を含む粉末或いはCを含有する粉末とを混合した後、非酸化性雰囲気中で熱処理することにより、形成することができる。混合は、乳鉢、スターラー、V字型ミキサー、ボールミル、振動ミル、その他の攪拌機により行うことができる。混合は、乾式混合でも可能であるが、粉末の凝集を回避し、より均一に混合するには有機溶媒や水を用いた湿式混合が好ましい。

20

【0033】

Fe、CoおよびNiを含む酸化物粉末と、M元素(Mは、Al、As、B、Ce、Co、Cr、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Ti、V、Zr、Sc、Si、Y、Taから選ばれる一種以上)を含む粉末等との混合比は、Fe、CoおよびNiの酸化物を還元するに足る化学量論比の近傍とすることが好ましい。より好ましくはM元素を含む粉末等が上記化学量論比よりも過剰となることが好ましい。M元素を含む粉末等が不足すると、熱処理中にFe、CoおよびNiを含む酸化物が十分に還元されず、還元されたFe、CoおよびNiの粒子が焼結してしまい、最終的にバルク化してしまうので不都合である。

30

【0034】

熱処理は、例えばAr、Heなどの不活性ガスやH₂、N₂、CO₂、NH₃の単独もしくは1種以上の混合ガスなどを使用して、非酸化性雰囲気中で行うことが好ましい。また、熱処理温度および時間は還元反応が十分進行するに足る条件であることが好ましい。本発明の製造方法により、Feと、CoおよびNiのうちの少なくとも一種との結晶質合金を被覆したナノサイズ粒子を極めて簡易な方法で提供することができる。

【0035】

単位mass%は、例えば、ボールミル混合した粉の単位質量あたりに含有される各々の原料粉の質量を質量百分率で表わした単位である。ppmは、例えば、実施例で得た粉末の単位質量あたりに含有されるガス元素の質量を質量百分率で表わした単位である。

【0036】

得られた鉄系ナノサイズ粒子の平均粒径は、次に説明する第1の測定方法または第2の測定方法で算定する。第1の測定方法は、例えば微粒子の粉末を試料として、透過電子顕微鏡または走査電子顕微鏡で写真を撮影して測定するものとした。写真内で任意の微粒子について各々の直径を測定する。すなわち、N個の微粒子について(N=50個)、直径を測定し、平均直径=(測定した直径の総和)/Nとして表わす。写真に代えて、電子的なイメージを取得し、パソコンと画像処理ソフトを利用して直径を測定してもよい。さらに、個々の微粒子の粒径(直径)とは、例えば被覆層を有する微粒子の外径に相当するが、断面が円形でない場合には最大長さと最小長さの平均値をその微粒子の粒径と見なす。核である金属粒子部分の粒径も前記方法で測定することができる。第2の測定方法は、X線回折を測定し、回折パターンにおいて例えば-Feの(110)ピークの半値幅より

40

50

、平均粒径を算定する。第2の測定方法は、粒径が100nm以下である場合に、便宜的に粒径を測定する場合に使用する。この場合得られる粒径は、核である金属粒子部分の粒径に相当する。

【0037】

被覆層の膜厚は、金属粒子の表面の所定の箇所から、被覆層の表面で最も近い箇所の距離を、前記所定の箇所における被覆層の膜厚と見なすことができる。本発明において、10個以上の粒子について各々の粒子の膜厚を測定しその平均値を膜厚とした。各々の粒子の膜厚は、その粒子の膜の厚さを4箇所以上計測し、平均値をその粒子の膜厚とした。

【実施例】

【0038】

次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、これら実施例により本発明が必ずしも限定されるものではない。

【0039】

(実施例1~4)

平均粒径0.03 μ mの Fe_2O_3 粉と平均粒径0.6 μ mの Co_3O_4 粉とを所定の配合比(表1参照)となるよう秤量し、さらに平均粒径0.02 μ mのカーボンブラック粉が30mass%となるように加えてボールミル混合機にて16時間乾式混合した。得られた混合粉をアルミナボートに適量充填し、純度99.9%以上の窒素ガスを用いて雰囲気酸素量を10ppm以下に制御し、1000 \times 2時間の熱処理を行なった。加熱処理終了後に室温まで冷却した後にアルミナボートを取り出し、熱処理された試料粉末を回収した。

【0040】

なお、配合前の原料の平均粒径は、透過電子顕微鏡写真を撮影して測定した。写真内で任意の微粒子について各々の直径を測定して60個の平均値を求めた。

【0041】

上記試料粉末についてX線回折測定を行った。リガク製RINT2500を用いて、測定は 2θ スキャンで $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で行った。面心立方晶構造(fcc)の(111)ピークと体心立方晶構造(bcc)の(110)ピーク強度を求めた。得られたX線回折パターンを図1に示す。図1の横軸は回折角の 2θ ($^\circ$)であり、縦軸は回折パターンの相対的な強度に相当する。ただし、回折パターン同士が重なっていると見え難いので、カーブの強度の基準を任意にずらして図示した。MDI社製解析ソフト「Jade, ver. 5」を用いて解析を行い、各回折ピーク強度の比($I(111)/I(110)$)、及び(110)ピークの半値幅より便宜的に求めた平均粒径を表2にまとめた。また、上記試料粉末の磁気特性をいわゆるVSM:振動試料磁束計(東英工業社製VSM-5型)にて印加磁界が ± 2 Tの範囲で測定した結果を表2に示す。

【0042】

(比較例1)

平均粒径0.03 μ mの Fe_2O_3 粉を70mass%、平均粒径0.02 μ mのカーボンブラック粉を30mass%とした以外は実施例と同様の製造方法で試料粉末を作製した。X線回折パターンを図1に示し、各特性を表2に示す。

【0043】

(比較例2)

平均粒径0.6 μ mの Co_3O_4 粉を70mass%、平均粒径0.02 μ mのカーボンブラック粉を30mass%とした以外は実施例1~4と同様の原料(表1参照)と製造方法で試料粉末を作製した。X線回折パターンを測定したところ、この比較例2の試料は面心立方構造を示した。試料の各特性を表2に示す。なお、試料を構成するナノサイズ粒子の平均粒径は(111)ピークから求めた。

【0044】

10

20

30

40

【表 1】

	原料		
	混合比 (mass%)		
	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	C
実施例 1	55	15	30
実施例 2	50	20	30
実施例 3	45	25	30
実施例 4	40	30	30
比較例 1	70	0	30
比較例 2	0	70	30

【 0 0 4 5 】

【表 2】

	熱処理後				
	Co/Fe 質量比	I(111)/I(110)	平均 粒径 (nm)	飽和 磁化 (Am ² /kg)	保磁力 (kA/m)
実施例 1	0.30	0.17	38	134	10
実施例 2	0.44	0.12	31	139	11
実施例 3	0.61	0.03	27	150	12
実施例 4	0.82	0.09	23	141	12
比較例 1	0	0.31	49	82	6.1
比較例 2	∞	--	98	111	3.6

【 0 0 4 6 】

表 2 から、実施例 1 ~ 4 によれば、比較例と比較すると、I(111)/I(110) は 0.2 以下と小さく、Co 添加により相の析出が抑制されていることが分かった。また飽和磁化は 120 Am²/kg 以上の高い値を示した。実際、Co/Fe 質量比が 0.3 ~ 0.82 では 130 Am²/kg 以上の高い飽和磁化を示した。すなわち、Co の添加によって強磁性を示す相の体積率が増加した上、さらに FeCo 合金化したことにより、飽和磁化が向上した。さらに、粉末を構成するナノサイズ粒子の平均粒径は比較例よりも小さく、体心立方晶構造(相)の微細な粒子が得られることが分かった。

【 0 0 4 7 】

実施例 3 の試料粉末について透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、図 2 の電子顕微鏡写真に示すように FeCo 粒子 1 は C 膜 3 で被覆されていることがわかった。C 膜 3 に見える円環模様 2 は干渉による縞模様に対応する。他の FeCo 粒子 5 も C 膜 6 で被覆されていた。FeCo 粒子 1, 5 はほぼ球形である。他の被覆粒子 10, 11 も、写真の外にはみ出した部分において、FeCo 粒子を被覆している様子を観察することができた。C 膜 6 の一部が C 膜 3 に重なっているように見えるが、C 膜 6 が途中で切れているわけではなく、C 膜 6 は FeCo 粒子 5 の周囲を隙間無く覆っていることがわかった。図 3 は、図 2 の写真の概要を模写した模式図である。図 2 と図 3 の枠はほぼ同寸法である。図 3 の右下に記入した“50 nm”という表示に並べて記載した横棒は、その長さが 50

10

20

30

40

50

nmを表わすスケールに相当する。このスケールを基にして図2の粒子や被覆の寸法が分かる。例えば、C膜6は、およそ15nm前後の厚さの被膜となっていた。

【0048】

(実施例5)

平均粒径0.03 μ mの γ - Fe_2O_3 粉と平均粒径0.6 μ mの Co_3O_4 粉と平均粒径3 μ mの粉を、 γ - Fe_2O_3 粉：45mass%、 Co_3O_4 粉：25mass%、Al粉：30mass%となるよう秤量してボールミル混合機にて5時間湿式混合した。溶媒にはIPA（イソプロピルアルコール）を用いた。得られた混合粉を乾燥後、アルミナボートに適量充填し、純度99.9%以上の窒素ガス中にて1000 \times 2時間の熱処理を行なった。室温まで冷却した後にアルミナボートを取り出したところ、熱処理直後の試料粉は凝集していたため、乳鉢で解砕した。得られた試料粉についてX線回折測定を行い、bcc構造の(110)ピークの半値幅より便宜的に求めた平均粒子径を表3に示す。なお、X線回折パターンにはbcc構造のピーク(FeCo合金に相当)の他にアルミナ(γ - Al_2O_3)に相当するピークが得られた。余分なアルミナ粒子を除去するため、次に述べる磁気分離操作を20回実施した。すなわち、IPA中に所定量の試料粉を投入して超音波を10分間印加し、次いで永久磁石で磁性粒子だけ吸着させて上澄み液を除去する磁気分離操作である。磁気分離後の試料粉の磁気特性をVSMで測定した結果を表3に示す。使用したVSM：振動試料磁束計（東英工業社製VSM-5型）において、印加磁界は ± 2 Tで測定した。被覆層のアルミナが含まれていることによりFeの体積率が減少し、飽和磁化はFe理論値の80%程度となっている。また、本試料の耐蝕性を評価するため、磁気分離後の試料粉25mgをpH:11のアンモニア水1ml中に96時間浸漬させ、液中に溶出したFeおよびCoイオン濃度を測定した。結果を表3に示す。FeおよびCoの溶出量は、0.5ppm以下となり、溶出量の少ない耐食性の良好な粒子が得られた。

【0049】

【表3】

	平均粒径 (nm)	飽和磁化 (Am ² /kg)	保磁力 (kA/m)	(Fe+Co)溶出量 (ppm)
実施例5	80	166	4.5	0.14
比較例3	96	103	3.3	0.95

【0050】

(比較例3)

鉄カルボニルと有機物混合体を加熱分解処理することにより、グラファイトで被覆された鉄微粒子を作製した。鉄-ペンタカルボニル6mmol(1.175g)とジ-n-プロピルアミン3mmol(0.303g)を混合し、減圧雰囲気下で加熱分解処理を行った。単位mmolはミリモル($\times 10^{-3}$ mol)である。900 \times 45分の加熱反応を行い、同温度で30分排気後、冷却した。得られたグラファイト被覆鉄粒子の磁気特性、酸素量、耐食性を実施例5と同様の方法で測定した。得られた結果を同じく表3に示す。

【0051】

(実施例6)

平均粒径0.03 μ mの γ - Fe_2O_3 粉と平均粒径0.6 μ mの Co_3O_4 粉とを所定の配合比(表4参照)となるよう秤量し、さらに平均粒径3 μ mのZrC粉が20mass%となるように加えてボールミル混合機にて16時間乾式混合した。得られた混合粉をアルミナボートに適量充填し、純度99.9%以上の窒素ガス中にて1000 \times 2時間の熱処理を行なった。室温まで冷却した後にアルミナボートを取り出し、熱処理された試料粉末を回収した。

【0052】

上記試料粉末について $2\theta = 30^\circ \sim 80^\circ$ の範囲でX線回折測定を行い、面心立方晶

10

20

30

40

50

構造 (f c c) の (1 1 1) ピークと体心立方晶構造 (b c c) の (1 1 0) ピークを検出した。MDI社製解析ソフト「Jade, ver. 5」を用いて解析を行った。各回折ピーク強度の比 ($I(111)/I(110)$)、及び (1 1 0) ピークの半値幅より便宜的に求めたナノサイズ粒子の平均粒径を表5にまとめた。また上記X線回折パターンには、 ZrO_2 、 ZrN の回折ピークも見られ、被覆物質の生成を確認した。また上記試料粉末の磁気特性を振動試料磁束計 (V S M) にて測定した結果も表5に示す。

【 0 0 5 3 】

【表4】

	原料		
	混合比 (mass%)		
	Fe_2O_3	Co_3O_4	ZrC
実施例 6	48	27	25

10

【 0 0 5 4 】

【表5】

	熱処理後				
	Co/Fe 質量比	$I(111)/I(110)$	平均粒径 (nm)	飽和磁化 (Am^2/kg)	保磁力 (kA/m)
実施例 6	0.61	0.04	25	123	10

20

【 0 0 5 5 】

(実施例 7 ~ 1 0)

平均粒径 $0.03 \mu m$ の $-Fe_2O_3$ 粉と平均粒径 $0.4 \mu m$ の NiO 粉とを所定の配合比 (表 6 参照) となるよう秤量し、さらに平均粒径 $0.02 \mu m$ のカーボンブラック粉が $30 mass\%$ となるように加えてV字型ミキサーにて24時間混合した。得られた混合粉をアルミナポートに適量充填し、純度 99.9% 以上の窒素ガスを用いて雰囲気酸素量を $10 ppm$ 以下に制御し、 1000×2 時間の熱処理を行なった。加熱処理終了後に室温まで冷却した後にアルミナポートを取り出し、熱処理された試料粉末を回収した。上記試料粉末について実施例 1 ~ 4 と同様に評価を行い、X線回折測定及び磁気測定を行った。面心立方晶構造 (f c c) の (1 1 1) ピークの半値幅より便宜的に求めた平均粒径、および磁気特性を表7に示す。

30

【 0 0 5 6 】

(比較例 4、5)

表6に示す混合比で原料を混合した以外は実施例 7 ~ 10 と同様に試料を作成し、評価した。得られた平均粒径および磁気特性を表7に示す。

40

【 0 0 5 7 】

【表 6】

	原料		
	混合比 (mass%)		
	Fe ₂ O ₃	NiO	C
実施例 7	65	5	30
実施例 8	50	20	30
実施例 9	35	35	30
実施例 10	5	65	30
比較例 1	70	0	30
比較例 4	55	15	30
比較例 5	0	70	30

10

【0058】

20

【表 7】

	Ni/Fe 質量比	平均 粒径 (nm)	飽和 磁化 (Am ² /kg)	保磁力 (kA/m)
実施例 7	0.09	62	50	1.6
実施例 8	0.5	41	54	1.1
実施例 9	1.1	54	105	1.3
実施例 10	14.6	60	49	1.1
比較例 1	0	49	82	6.1
比較例 4	0.3	63	8	1.2
比較例 5	∞	77	38	2.2

30

【0059】

40

表 7 によれば、実施例 7 ~ 10 の保磁力は比較例 1 (Fe 単体粒子)、5 (Ni 単体粒子) に比べて小さいことが分かる。すなわち Fe に Ni を含めることにより低保磁力化することを示している。また比較例 4 では保磁力が低くなっているが、飽和磁化も極めて小さくなっている。比較例 4 の組成はインバー合金に相当するため、磁化が急激に低下している。以上より、Ni/Fe が 0.01 ~ 0.1 および 0.4 ~ 15 の範囲で 2.0 kA/m 以下の低保磁力と 40 Am²/kg 以上の飽和磁化を有する金属磁性粒子が得られた。また実施例 9 の試料から得られた代表的な電子顕微鏡写真を図 4 に、またその模式図を図 5 に示す。粒径約 70 nm の FeNi 合金粒子 12 が 5 ~ 15 nm の C 膜 13 により被覆されている。実施例 7、8、10 についても同様の被覆粒子が観察された。

【0060】

50

(実施例 11)

平均粒径 $0.03 \mu\text{m}$ の Fe_2O_3 粉を $64 \text{mass}\%$ 、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ の Co_3O_4 粉を $36 \text{mass}\%$ となるように秤量し、V字型ミキサーにて8時間乾式混合した。得られた混合粉を「前処理粉」とし、前処理粉を $70 \text{mass}\%$ 、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のほう素粉末を $12.5 \text{mass}\%$ 、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の炭素粉末を $12.5 \text{mass}\%$ となるように秤量してボールミル混合機にて16時間湿式混合した。なお、溶媒として純水を用い、粉末重量に対して4倍重量加えた。得られた混合粉をアルミナボートに適量充填し、純度 99.9% 以上の窒素ガス中にて 1300°C × 2時間の熱処理を行なった。室温まで冷却した後にアルミナボートを取り出し、熱処理された試料粉末を回収した。試料粉末について実施例1と同様にして測定したX線回折ピーク強度比 ($I(111)/I(110)$)、平均粒径、磁気特性を表8に示す。また本実施例の試料から得られた代表的な電子顕微鏡写真を図6に、またその模式図を図7に示す。約 300nm の FeCo 粒子14が約 100nm のBN被覆層15で被覆されている。粒子108個についてBN被覆層の厚みを計測することによって得られた平均被覆膜厚は 116nm であった。なお、コア粒子および被覆層の組成同定は電子顕微鏡付属のエネルギー分散型X線分光装置および電子エネルギー損失分光装置により実施した。更に耐蝕性を評価するため、実施例5と同様にFeおよびCoイオン溶出量を測定した。結果を表8に示す。FeおよびCoの溶出量は、 0.5ppm 以下となり、溶出量の少ない耐食性の良好な粒子が得られた。

【0061】

【表8】

	Co/Fe 質量比	I(111)/I(110)	平均 粒径 (nm)	飽和 磁化 (Am^2/kg)	保磁力 (kA/m)	(Fe+Co)溶出量 (ppm)
実施例 11	0.61	0	88	126	2.0	0.15

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明は、磁気テープ、磁気記録ディスクなどの磁気記録媒体や、電波吸収体、インダクタ、プリント基板等の電子デバイス(ヨークなどの軟磁性形状体)や、生体物質抽出用の磁気ビーズなどに利用される磁性金属粒子およびその製造方法として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】本発明のFe-Coナノサイズ粒子のX線回折図である。

【図2】本発明のC膜で被覆されたFeCo粒子の組織を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図3】図2の写真の概要を模写した概略図である。

【図4】本発明のC膜で被覆されたFeNi粒子の組織を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図5】図4の写真の概要を模写した概略図である。

【図6】本発明のBN膜で被覆されたFeCo粒子の組織を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図7】図6の写真の概要を模写した概略図である。

【符号の説明】

【0064】

- 1 FeCo粒子、 2 円環模様、 3 C膜、 5 FeCo粒子、
6 C膜、 10 他の被覆粒子、 11 他の被覆粒子、 12 FeNi粒子
13 C膜、 14 FeCo粒子、 15 BN被覆

10

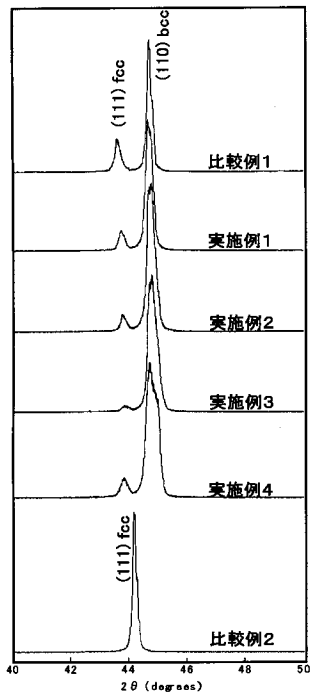
20

30

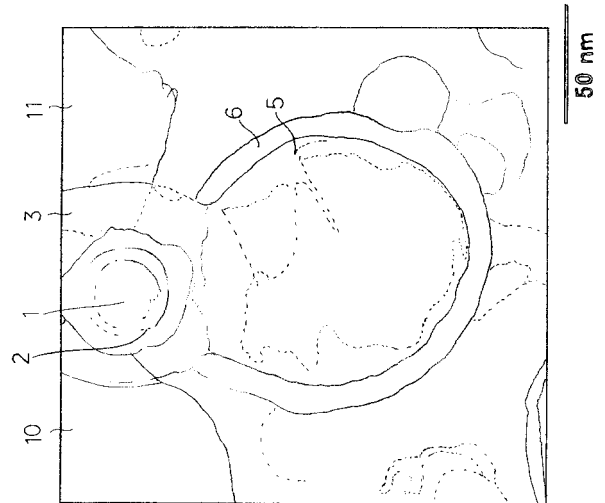
40

50

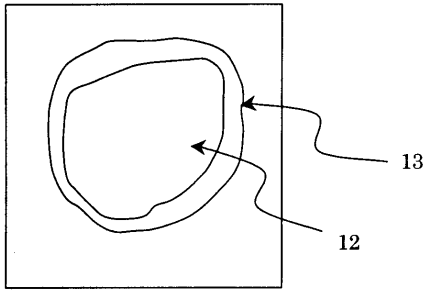
【 図 1 】



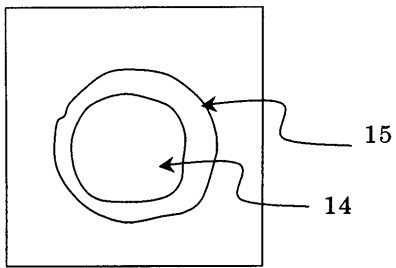
【 図 3 】



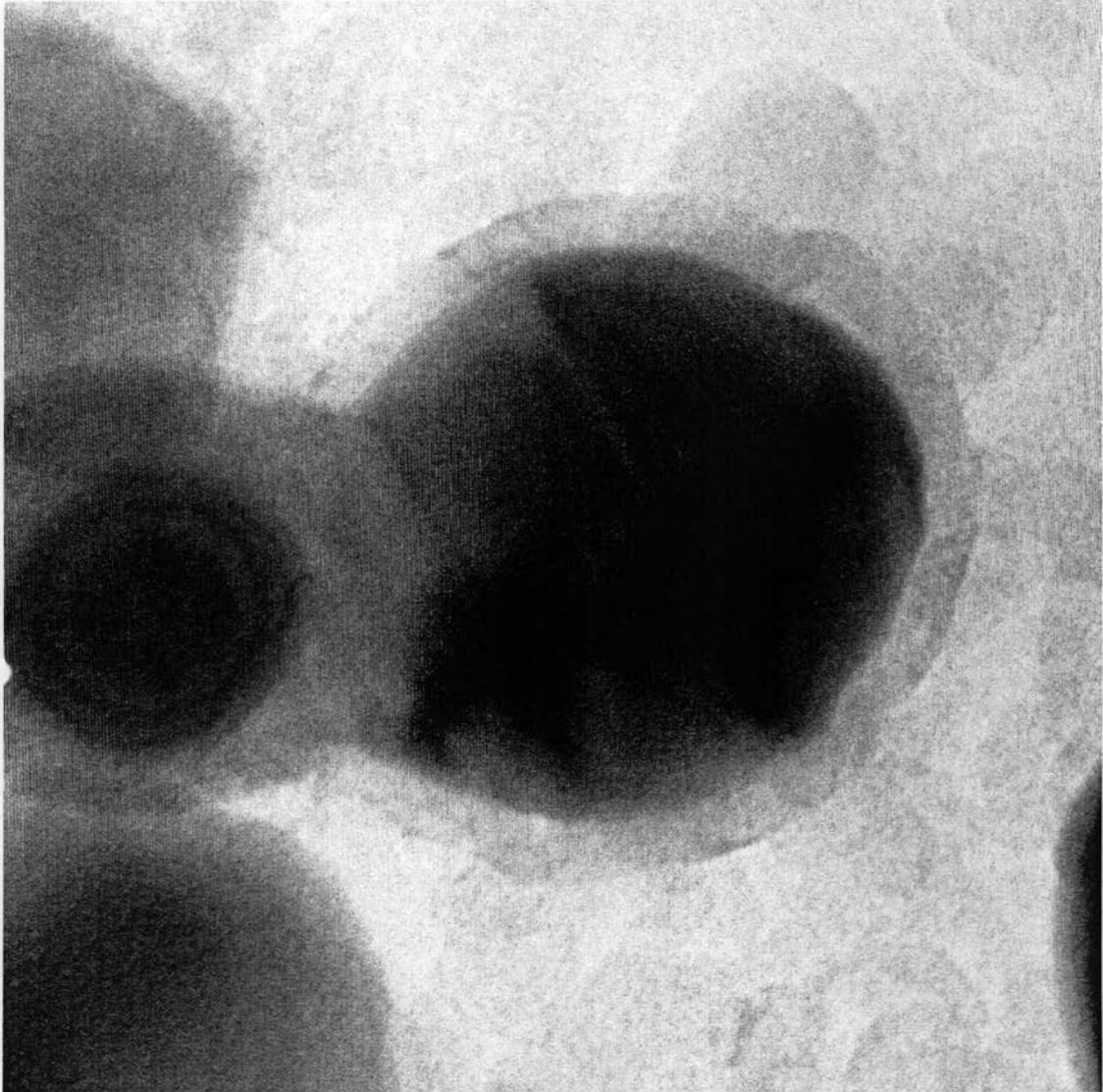
【 図 5 】



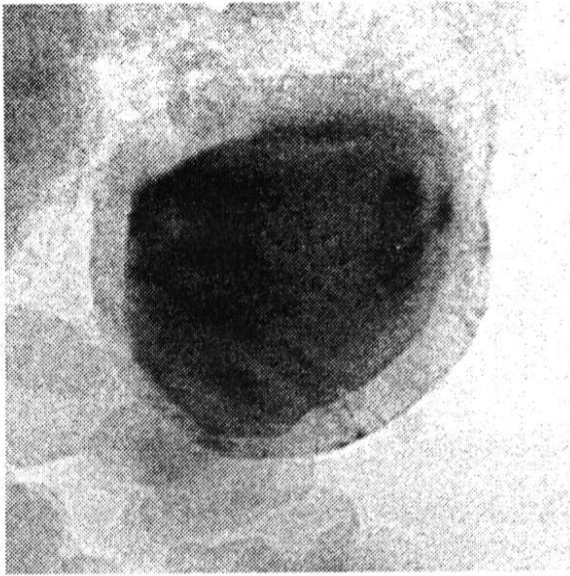
【 図 7 】



【図 2】

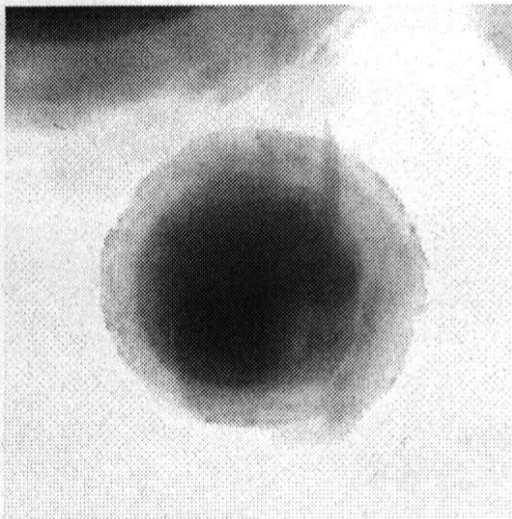


【 図 4 】



50 nm

【 図 6 】



300 nm

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 1 1 B 5/714 (2006.01) G 1 1 B 5/714

(56)参考文献 特開2003-100507(JP,A)
特開2001-039707(JP,A)
特開2005-154791(JP,A)
特開2005-281786(JP,A)
特開2006-049625(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 2 2 F 1 / 0 0 - 9 / 3 0
C 2 2 C 1 / 0 4 , 1 / 0 5
C 2 2 C 3 3 / 0 2