

(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
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



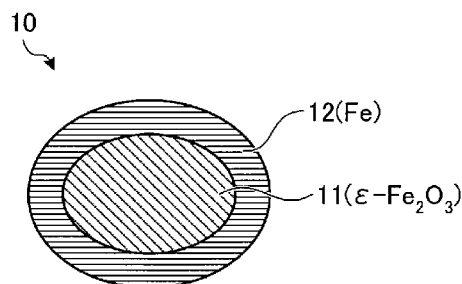
(10) 国際公開番号
WO 2012/101752 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/11 (2006.01) *H01F 41/02* (2006.01)
C01G 49/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/051262
- (22) 国際出願日: 2011 年 1 月 25 日(25.01.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): T D K 株式会社(TDK Corporation) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 寶角 敏也 (HOZUMI, Toshiya) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP). 入江 周一郎(IRIE, Shuichiro) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP). 千葉 哲也 (CHIBA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 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, 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, 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, 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 (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, 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, MAGNET AND METHOD OF PRODUCING MAGNETIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 磁性材料及び磁石、並びに磁性材料の製造方法

[図2]



(57) Abstract: A magnetic particle (10) has a core portion (11) with a hard magnetic phase comprising ϵ -Fe₂O₃, and a shell portion (12) with a soft magnetic phase comprising Fe and covering at least part of the core portion (11). The magnetic particle (10) is prepared by reducing an upper surface of ϵ -Fe₂O₃ powder. In this manner, the magnetic particle (10) can be prepared by reducing a Fe oxide without using a rare earth element. Preparing a sintered magnet or a bond magnet using this magnetic particle (10) enables a nanocomposite magnet to be prepared that does not use rare earth elements.

(57) 要約: 磁性粒子 10 は、 ϵ -Fe₂O₃ を含む硬磁性相のコア部 11 と、Fe を含み、かつコア部 11 の少なくとも一部を被覆する軟磁性相のシェル部 12 と、を有する。磁性粒子 10 は、 ϵ -Fe₂O₃ の粉末の表面を還元することにより作製される。このように、磁性粒子 10 は、希土類元素を用いず、Fe の酸化物を還元することにより作製できる。そして、この磁性粒子 10 を用いて焼結磁石やボンド磁石を作製すれば、希土類元素を用いないナノコンポジット磁石を作製できる。



WO 2012/101752 A1

明 細 書

発明の名称： 磁性材料及び磁石、並びに磁性材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、いわゆるナノコンポジット磁石に関する。

背景技術

[0002] 磁石は、広範な分野で用いられている。現在、高性能磁石としてはネオジム磁石（ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物）が広く用いられているが、近年においてはさらなる高性能化が要求されている。そのような高性能化の1つの手段として、磁化の高い軟磁性相と保磁力の高い硬磁性相とが同一組織内に均一に分布するとともに、交換相互作用によって両者が磁氣的に結合したナノコンポジット磁石が注目されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の硬磁性相をコアとし、 Fe の軟磁性相をシェルとするコア-シェル構造を有するナノコンポジット磁石が開示されている。また、特許文献1には、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の粒子を、界面活性剤を含む溶媒中に加え分散させた後、 Fe 先駆物質を添加し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の粒子の表面上に Fe 粒子を析出させ、乾燥、焼結することにより、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の硬磁性相をコアとし、 Fe の軟磁性相をシェルとするコア-シェル構造を有するナノコンポジット磁石を製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-117855号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、特許文献1に開示されている技術は、硬磁性相に希土類元素である Nd を用いる。しかしながら、希土類元素は高価であるとともに供給が不安定になるおそれがあるので、できる限り希土類元素の使用量を抑制した

いという要請がある。本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、希土類元素を用いずにナノコンポジット磁石を作製することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、第1の本発明は、 ε - Fe_2O_3 を含む硬磁性相のコア部と、 Fe を含み、かつ前記コア部の少なくとも一部を被覆する軟磁性相のシェル部と、を有する磁性粒子を含むことを特徴とする磁性材料である。
- [0007] 第2の本発明は、第1の本発明において、前記コア部を構成する ε - Fe_2O_3 の Fe の一部が、 Co と Ni とのうち少なくとも一方と置換されている磁性材料である。
- [0008] 第3の本発明は、第1又は第2の本発明において、前記シェル部を構成する Fe の一部が、 Co と Ni とのうち少なくとも一方と置換されている磁性材料である。
- [0009] 第4の本発明は、第1～第3のいずれか1つの本発明において、前記コア部は、 ε - Fe_2O_3 以外の金属酸化物を含む磁性材料である。
- [0010] 第5の本発明は、第1～第4のいずれか1つの本発明において、前記シェル部の表面の少なくとも一部には、 SiO_2 層が設けられる磁性材料である。
- [0011] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、第6の本発明は、第1～第5のいずれか1つの本発明に係る磁性材料を含むことを特徴とする磁石である。
- [0012] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、第7の本発明は、 ε - Fe_2O_3 の粉末を製造する粉末製造工程と、前記 ε - Fe_2O_3 の粉末の表面を還元する還元工程と、を含むことを特徴とする磁性材料の製造方法である。
- [0013] 第8の本発明は、第7の本発明において、前記粉末製造工程において製造された前記 ε - Fe_2O_3 の粉末は、表面の少なくとも一部が SiO_2 で覆われている磁性材料の製造方法である。
- [0014] 第9の本発明は、第8の本発明において、前記還元工程の後、又は前記還元工程の前に、前記 ε - Fe_2O_3 の粉末の表面から前記 SiO_2 を除去する工

程を含む磁性材料の製造方法である。

発明の効果

[0015] 本発明は、希土類元素を用いなくてナノコンポジット磁石を作製できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 図1は、本実施形態に係る磁性材料を用いて構成される磁石の組織を示す模式図である。

[図2] 図2は、本実施形態に係る磁性材料を構成する磁性体粒子を示す模式図である。

[図3-1] 図3-1は、本実施形態に係る磁性粒子で構成される磁石において、隣接する磁性粒子同士を示す模式図である。

[図3-2] 図3-2は、Feをコア部とし、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をシェル部とした磁性粒子で構成される磁石において、隣接する磁性粒子同士を示す模式図である。

[図4] 図4は、本実施形態に係る磁性材料の製造方法の工程を示すフローチャートである。

[図5-1] 図5-1は、本実施形態に係る磁性材料の製造方法の工程を示す図である。

[図5-2] 図5-2は、本実施形態に係る磁性材料の製造方法の工程を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、下記の発明を実施するための形態（以下実施形態という）により本発明が限定されるものではない。また、下記の実施形態における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。

[0018] 本実施形態に係る磁性材料は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含む硬磁性相のコア部と、Feを含み、かつ前記コア部の少なくとも一部を被覆する軟磁性相のシェル部と、を有する粒子を含む点に特徴がある。また、本実施形態に係る磁石は

、本実施形態に係る磁性材料を含む点に特徴があり、例えば、本実施形態に係る磁性材料を焼結したり、本実施形態に係る磁性材料を結合剤で固めたりすることによって得られる。

[0019] 図1は、本実施形態に係る磁性材料を用いて構成される磁石の組織を示す模式図である。図1に示す磁石1は、本実施形態に係る磁性材料で構成されており、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含むコア部11と、Feを含み、かつコア部11の少なくとも一部を被覆するシェル部12からなる磁性粒子を緻密化して構成されるナノコンポジット磁石である。ナノコンポジット磁石とは、nm（ナノメートル）オーダーの微細な保磁力の大きい硬磁性相と磁化の高い軟磁性相との2相の複合組織で構成され、これらの両相の間に磁気的な交換結合作用が働いて、あたかも均一で一樣な磁石のように振る舞う磁石である。硬磁性相と軟磁性相とが磁性のスプリングで結合されているような磁化挙動を示すことから、交換スプリング磁石とも呼ばれる。

[0020] ナノコンポジット磁石は、硬磁性相と軟磁性相との複合組織をnmオーダーにまで微細化すると、軟磁性相と硬磁性相との間に交換結合作用が働いて、反転磁場を与えても軟磁性相の磁化反転が硬磁性相の磁化に交換結合作用で阻止される。このとき磁化曲線は、交換結合作用により軟磁性相と硬磁性相とがあたかも単相磁石であるかのように振る舞う。その結果、軟磁性相からは高い磁化を、硬磁性相からは保磁力を得た磁化曲線が実現されるようになり、結果としてエネルギー積 $(BH)_{\max}$ の高い磁性材料が得られるようになる。上述したように、磁石1は、本実施形態に係る磁性材料によって構成されるが、次に、本実施形態に係る磁性材料を構成する磁性粒子について説明する。

[0021] 図2は、本実施形態に係る磁性材料を構成する磁性体粒子を示す模式図である。磁性粒子10は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含む硬磁性相のコア部11と、Feを含み、かつコア部11の少なくとも一部を被覆する軟磁性相のシェル部12とを有する。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は硬磁性材料であり、酸化物磁石で最大の保磁力を有する。このような硬磁性材料と、磁化の大きいFe（軟磁性材料）と

を組み合わせ、磁性粒子 10 が構成される。より具体的には、磁性粒子 10 は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含む硬磁性相をコア部 11 とし、Fe を含むシェル部 12 でコア部 11 の少なくとも一部、好ましくは全部を被覆した、コア-シェル構造となる。

[0022] 本実施形態に係る磁性材料は、この磁性粒子 10 を含む。なお、本実施形態に係る磁性材料は、コア-シェル構造を有する複数の磁性粒子 10 のみの集合体であってもよい。磁性粒子 10 は、Fe の酸化物及び Fe で構成され、希土類元素を含まない。このような磁性粒子 10 を含む、本実施形態に係る磁性材料を用いて磁石を作製すれば、希土類元素を用いずに、ナノコンポジット磁石を作製できる。

[0023] ここで、磁性粒子 10 のコア部 11 は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含むとともに、これを主成分としているが、これは、コア部 11 の全体積に占める $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の割合が 50 vol% よりも大きいことを意味する。また、磁性粒子 10 は、コア部 11 を構成する $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe の一部が Co と Ni とのうち少なくとも一方と置換されていてもよい。さらに、磁性粒子 10 のコア部 11 は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の残部に $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物を含んでいてもよい。このように、コア部 11 のうち、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の残部に異相として $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物を含ませることにより、磁性粒子 10 を含んで作製される磁石 1 の磁気特性を向上させることもできる。

[0024] また、磁性粒子 10 のシェル部 12 は、Fe を含むとともに、これを主成分としているが、これは、シェル部 12 の全体積に占める Fe の割合が 50 vol% よりも大きいことを意味する。なお、磁性粒子 10 のシェル部 12 は、Fe の残部に Fe 以外の異相、例えば、金属酸化物や金属間化合物等を含んでいてもよい。このように、シェル部 12 のうち、Fe の残部に異相として Fe とは異なる相を含ませることにより、磁性粒子 10 を含んで作製される磁石 1 の磁気特性を向上させることもできる。

[0025] ここで、磁性粒子 10 は、シェル部 12 を構成する Fe の一部が Co と Ni とのうち少なくとも一方と置換されていてもよい。このようにすれば、シ

エル部 12 の残留磁束密度 B_r を向上させることができるので、磁性粒子 10 を含んで作製される磁石 1 の磁気特性を向上させることができる。なお、シェル部 12 を構成する Fe の結晶構造は限定されるものではなく、アモルファスであってもよいが、 α -Fe は、アモルファスと比較すると磁化が大きいので、より好ましい。

[0026] 図 3-1 は、本実施形態に係る磁性粒子で構成される磁石において、隣接する磁性粒子同士を示す模式図である。図 3-1 に示す磁性粒子 10 のコア部 11 及びシェル部 12 の形状を球形とした場合において、 ε -Fe₂O₃ を含むコア部 11 の直径（コア径）を D とする。 ε -Fe₂O₃ を含む硬磁性相は、寸法が小さくなりすぎると十分な保磁力を確保できない。コア径 D は、10 nm 以上とすることが好ましい。このようにすれば、コア部 11 を構成する ε -Fe₂O₃ の保磁力を確保できるので、コア部 11 を硬磁性相として確実に働かせることができる。

[0027] 磁性粒子 10 において、軟磁性相であるシェル部 12 が存在する領域は、硬磁性相と軟磁性相との界面、すなわち、コア部 11 とシェル部 12 との界面 13 から交換結合作用が働く距離（以下、交換結合距離という） a 以下の領域であることが好ましい。磁性粒子 10 は、シェル部 12 が軟磁性相であるので、シェル部 12 の厚さ（シェル厚） t が交換結合距離 a 以下（ $t \leq a$ ）であることが好ましい。このようにすれば、軟磁性相と硬磁性相との間に交換結合作用が確実に働くので、磁性粒子 10 で構成される磁石は磁気特性が向上し、磁石としての性能が向上する。

[0028] 本実施形態に係る磁性材料を用いて磁石を製造する場合、当該磁石の全体積に対して軟磁性相の体積分率 V_c が大きい方が前記磁石の性能は向上する。したがって、本実施形態に係る磁性材料を構成する磁性粒子 10 は、上述したコア径 D の下限値を下回らず、かつシェル厚 t が交換結合距離 a 以下という条件を満たしつつ、製造される磁石の全体積に対して軟磁性相の体積分率 V_c がより大きくなるように、コア径 D 及びシェル厚 t が決定される。

[0029] 図3-2は、Feをコア部とし、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をシェル部とした磁性粒子で構成される磁石において、隣接する磁性粒子同士を示す模式図である。図3-2に示す磁性粒子10aは、図3-1に示す磁性粒子10とは異なり、コア部11aがFeを主成分とした軟磁性相、シェル部12aが $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を主成分とした硬磁性相である。この磁性粒子10aは、シェル部12aが硬磁性相なので、シェル厚tは10nm以上とすることが好ましい。また、磁性粒子10aは、コア部11aが軟磁性相なので、コア部11aは、硬磁性相と軟磁性相との界面、すなわち、コア部11aとシェル部12aとの界面13aから交換結合距離a以下の領域に存在することが好ましい。すなわち、界面13aからコア部11aの中心までの距離が交換結合距離a以下であることが好ましく、コア部11aが球形である場合には、コア径 $D \leq 2 \times a$ となる。

[0030] 図3-1に示す磁性粒子10の体積V1と図3-2に示す磁性粒子10aの体積V2とを同じ大きさとして、上述した体積分率Vc1と体積分率Vc2とを比較する。図3-2に示す磁性粒子10aは、硬磁性相のシェル部12aのシェル厚 $t = b$ とし、軟磁性相のコア部11aのコア径Dを $2 \times a$ とする。ここで、コア部11aのコア径Dが $2 \times a$ を超えると、交換結合作用が不十分となるので、コア部11aのコア径Dは $2 \times a$ を超えない。ここで、シェル厚tを規定する寸法bは、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が硬磁性相としての機能を発揮できる程度の保磁力が確保できる寸法である。

[0031] 上述したように、磁石の性能向上という観点からは、軟磁性相の体積分率をできる限り大きくしたいという要請がある。このため、図3-2に示す磁性粒子10aは、交換結合距離a及び硬磁性相の寸法の制限（シェル厚tを上述した寸法bとすること）を考慮すると、軟磁性相のコア部11aのコア径Dの最大値は $2 \times a$ となる。この場合、磁性粒子10aの直径は、 $2 \times (a + b)$ となる。

[0032] 図3-1に示す磁性粒子10は、軟磁性相のシェル部12のシェル厚 $t = a$ とし、硬磁性相のコア部11のコア径Dをb以上にする。すると、磁性粒

子 10 の直径は、 $2 \times a + b$ となり、図 3-2 に示す磁性粒子 10a の直径よりも小さくなる。図 3-1 に示す磁性粒子 10 の直径を図 3-2 に示す磁性粒子 10a の直径と同じ大きさにするためには、軟磁性相のシェル部 12a のシェル厚 t を交換結合距離 a よりも大きくすることはできないので、硬磁性相のコア部 11 のコア径 D を $2 \times b$ とする。これによって、図 3-1 に示す磁性粒子 10 の直径は $2 \times (a + b)$ となり、図 3-2 に示す磁性粒子 10a の直径と同じ大きさとなる。

[0033] 図 3-1 に示す磁性粒子 10 の体積 V_1 と図 3-2 に示す磁性粒子 10a の体積 V_2 とは同じ大きさになるので、 $V_1 = V_2 = V$ とする。図 3-1 に示す磁性粒子 10 における軟磁性相の体積分率 V_{c1} は式 (1) で、図 3-2 に示す磁性粒子 10a における軟磁性相の体積分率 V_2 は式 (2) で求めることができる。式 (3) は、 V_{c1} と V_{c2} との差分 ΔV_c を示す。式 (3) から、 $\Delta V_c > 0$ なので、 $V_{c1} > V_{c2}$ となる。

[0034] [数1]

$$V_{c1} = \frac{a^3 + 3a^2b + 3ab^2}{a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3} \quad \dots(1)$$

[0035] [数2]

$$V_{c2} = \frac{a^3}{a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3} \quad \dots(2)$$

[0036] [数3]

$$\Delta V_c = V_{c1} - V_{c2} = \frac{3a^2b + 3ab^2}{a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3} > 0 \quad \dots(3)$$

[0037] 次に、図 3-1 に示す磁性粒子 10 における軟磁性相の体積分率 V_{c1} と、図 3-2 に示す磁性粒子 10a における軟磁性相の体積分率 V_{c2} とを比較する。この比較においては、図 3-1 に示す磁性粒子 10 の体積と、図 3-2 に示す磁性粒子 10a の体積とを同じ大きさにするという条件を外し、より一般化した条件で体積分率 V_{c1} と体積分率 V_{c2} とを比較する。

[0038] ここで、図 3-1 に示す磁性粒子 10 においては、硬磁性相のコア部 11 のコア径 D を b 、軟磁性相のシェル部 12 のシェル厚 t を交換結合距離 a とする。また、図 3-2 に示す磁性粒子 10 においては、軟磁性相のコア部 11 のコア径 D を交換結合距離 a の 2 倍 ($2 \times a$)、硬磁性相のシェル部 12 のシェル厚 t を b とする。

[0039] 図 3-1 に示す磁性粒子 10 における軟磁性相の体積分率 V_{c1} は式 (4) で、図 3-2 に示す磁性粒子 10a における軟磁性相の体積分率 V_{c2} は上述した式 (2) で求めることができる。式 (5) は、 V_{c1} と V_{c2} との差分 ΔV_c を示す。式 (5) から、 $\Delta V_c > 0$ なので、 $V_{c1} > V_{c2}$ となる。

[0040] [数4]

$$V_{c1} = \frac{8a^3 + 12a^2b + 6ab^2}{8a^3 + 12a^2b + 6ab^2 + b^3} \quad \dots(4)$$

[0041] [数5]

$$\Delta V_c = V_{c1} - V_{c2} = \frac{24a^5b + 60a^4b^2 + 61a^3b^3 + 30a^2b^4 + 6ab^5}{(8a^3 + 12a^2b + 6ab^2 + b^3)(a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3)} > 0 \quad \dots(5)$$

[0042] このように、いずれの場合でも、図 3-1 に示す磁性粒子 10 における軟磁性相の体積分率 V_{c1} の方が、図 3-2 に示す磁性粒子 10a における軟磁性相の体積分率 V_{c2} よりも大きい。したがって、軟磁性相と硬磁性相とを組み合わせたコア-シェル構造の磁性粒子において、粒子中における軟磁性相の体積分率を大きくするためには、硬磁性相の外側に軟磁性相を配置する磁性粒子 10 の構成が好適である。また、磁性粒子 10 のように、硬磁性相である $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をコア部 11 とすることで、磁性粒子 10 内における磁化容易軸が一方向となり、異方性磁石を構成しやすくなる。なお、式 (4) の分母、分子に b/a^4 を乗じて b/a で整理すると、 a 、 b がともに正の場合、軟磁性相の体積分率 V_{c1} は、 b/a が小さくなるほど（すなわち、 b が小さくなるほど）大きくなる。ここで、コア部 11 の直径は、 b に相当

する。このため、硬磁性相をコア部 11 とし、軟磁性相をシェル部 12 とする磁性粒子 10 は、コア部 11 の直径を小さくするほど、軟磁性相の体積分率 V_c を大きくすることができる。

[0043] なお、上記説明では、磁性粒子 10 及びコア部 11 及びシェル部 12 の形状を球形としたが、磁性粒子 10 及びコア部 11 及びシェル部 12 の形状はこれに限定されるものではない。次に、本実施形態に係る磁性材料を構成する磁性粒子 10 の製造方法、すなわち、本実施形態に係る磁性材料の製造方法を説明する。

[0044] 図 4 は、本実施形態に係る磁性材料の製造方法の工程を示すフローチャートである。図 5-1、図 5-2 は、本実施形態に係る磁性材料の製造方法の工程を示す図である。本実施形態に係る磁性材料を構成する磁性粒子を製造するにあたり、まず、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末を作製する（ステップ S101：粉末製造工程）。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末は、例えば、硝酸鉄（III）九水和物（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）から、例えば、逆ミセル法やゾルゲル法等を用いて作製される。

[0045] 本実施形態において、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の作製方法は特に限定されるものではないが、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の作製に逆ミセル法やゾルゲル法のような化学的プロセスを用いることにより、物理的、機械的プロセスを用いる場合と比較して、数十 nm 前後の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末を比較的容易に作製できる。なお、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末を作製するにあたり、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の表面を SiO_2 で被覆する工程を加えてもよい。これによって、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末を作製する工程において、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の粒成長を抑制できるので好ましい。

[0046] $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末が作製されたら、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の表面を還元することにより（ステップ S102：還元工程）、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の外側に Fe の層を形成する。これによって、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を主成分とした硬磁性相のコア部 11 を形成するとともに、 Fe を主成分とする軟磁性相のシェル部 12 でコア部 11 の表面の少なくとも一部を被覆した磁性粒子 10 が完成

する（ステップS 1 0 3、図5－1）。この磁性粒子1 0を所望の形状に成形して焼結したり、樹脂等のバインダで結合したりして、図1に示す磁石1を得る。磁石1は、例えば、次のように作製する。

[0047] （焼結磁石）

磁性粒子1 0を所望の形状に成形し、得られた成形体を不活性雰囲気又は真空中で熱処理することで、焼結磁石が得られる。また、プラズマ活性化焼結（PAS：Plasma Activated Sintering）、又は放電プラズマ焼結（SPS：Spark Plasma Sintering）で成形体を焼結することによっても、焼結磁石を得ることができる。また、磁場中で成形することで、異方性焼結磁石が得られる。

[0048] （ボンド磁石）

磁性粒子1 0と結合剤（バインダ）とを配合し、成形することによってボンド磁石が得られる。結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂材料、又はAl、Pb、Sn、Zn、Mg等の低融点金属、若しくはこれらの低融点金属からなる合金等を用いることができる。磁性粒子1 0と結合剤との混合物を圧縮成形したり射出成形したりすることによって、磁性粒子1 0を所望の形状に成形できる。また、磁性粒子1 0を磁場中で成形することで、異方性ボンド磁石が得られる。

[0049] なお、上述した磁性材料の製造方法では、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の表面を覆う SiO_2 を除去していないが、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の表面を還元した後、又は $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の表面を還元する前（図5－2）のいずれか、すなわち、還元工程の前又は後のいずれかで、 SiO_2 を除去してもよい。これによって、磁性粒子1 0に占める、磁気特性の向上に対する寄与度が高くない SiO_2 の割合を低下させることができるので、磁性粒子1 0を含んで作製される磁石の磁気特性をより向上させることができる。

[0050] ここで、磁気特性の観点からは磁性粒子1 0から SiO_2 を除去した方が好ましいが、敢えて磁性粒子1 0の表面、すなわち、シェル部1 2の表面に SiO_2 を残してもよい。磁性粒子1 0を焼結することにより磁石を作製する場

合、加熱により磁性粒子 10 同士が結合して組織が粗大化する傾向があるが、磁性粒子 10 のシェル部 12 の表面に SiO_2 を残すことにより、組織の粗大化を抑制できる。また、磁性粒子 10 は、シェル部 12 が Fe で構成されているため、シェル部 12 の表面に SiO_2 層を設けることにより、シェル部 12 の酸化が抑制されるので好ましい。なお、磁性粒子 10 のシェル部 12 の表面に SiO_2 を残す場合、シェル部 12 の表面の少なくとも一部に SiO_2 が残され、 SiO_2 層が設けられていればよい。

[0051] 本実施形態に係る磁性材料の製造方法によって作製された磁性粒子 10 は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を主成分とする硬磁性相のコア部 11 と、 Fe を主成分とし、かつコア部 11 の少なくとも一部を被覆する軟磁性相のシェル部 12 とを有するコア-シェル構造となる。そして、この磁性粒子 10 は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の表面を還元することにより作製されるので、硬磁性相であるコア部 11 と軟磁性相であるシェル部 12 とが界面を介して結合するとともに、両者の間に交換結合作用が働く。これによって、磁化も大きいし保磁力も大きいという磁気特性が得られる。

[0052] また、磁性粒子 10 は、 Fe の酸化物から作製され、希土類元素を用いる必要はないので、この磁性粒子 10 を含む磁性材料を用いて磁石を作製すれば、希土類元素を用いないナノコンポジット磁石を作製できる。また、上述した製造方法によって作成された磁性粒子 10 を含む磁性材料を用いて作製された磁石は、後述するように、希土類元素を用いた磁石と同等の磁気特性を有するものであると判断できる。

[0053] 以上、本実施形態に係る磁性材料及びこの磁性材料から作製される磁石は、高価な希土類元素を用いないため、これらの製造コストを低減できる。また、希土類元素は供給が不安定になるおそれがあるが、本実施形態に係る磁性材料は、安定して供給される Fe 系の材料（ Fe や Fe の酸化物）を用いるので、安定した供給が実現できる。さらに、希土類元素は還元するときの工程が特殊であるとともに、還元に要するエネルギーが大きくなる。このため、希土類元素を用いた磁石はリサイクルに手間を要する。しかし、本実施形

態に係る磁性材料及びこの磁性材料から作製される磁石は希土類元素を用いず、Fe系の材料から作製できるので、リサイクルが容易になるという利点もある。

[0054] また、上述した特許文献1に開示されたナノコンポジット磁石は、硬磁性相のコアの寸法はミクロンオーダーであり、このようなコアの表面に軟磁性相のナノ粒子を生成させてシェルを構成する。その結果、コア寸法がシェル厚に比較して大きいために、軟磁性相の体積分率 (V_c) を大きくすることができない。一方、本実施形態に係る磁性材料を構成する磁性粒子は、後述するように、粒径が数十nmなので、軟磁性相の体積分率 V_c が大きくなる。また、上述した特許文献1では、物理的粉砕によりコアを作製しているが、本実施形態では、上述したように化学的プロセスを用いてコアを作製するとともに、粒成長を抑制するために SiO_2 層を被覆している。これによって、本実施形態では、硬磁性相のコア部の系を引用文献1と比較して小さくできる。その結果、本実施形態に係る磁性材料から作製される磁石は、希土類元素を用いた磁石と同等の磁気特性を有する。

[0055] (作製例)

次に、本実施形態に係る磁性材料を作製した例を説明する。この磁性材料は、 $\epsilon-Fe_2O_3$ を主成分とする硬磁性相のコア部と、Feを主成分とする軟磁性相のシェル部とを有するコア-シェル構造の磁性粒子である。この磁性粒子は、次の手順で作製した。

(1) $\epsilon-Fe_2O_3$ の粒子を、水素気流中に $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の雰囲気温度で1時間～100時間放置することにより、 $\epsilon-Fe_2O_3$ の粒子の表面を還元した。

(2) その後、雰囲気温度を $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ に低下させるとともに、酸素濃度を0.5%以下の雰囲気に変更し、 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の間の一定温度、かつ一定の雰囲気中で、還元後の $\epsilon-Fe_2O_3$ の粒子を所定の時間放置することで、表面に保護層を形成した。還元後の $\epsilon-Fe_2O_3$ の粒子を放置する時間は24時間以内とした。これによって、 $\epsilon-Fe_2O_3$ を主成分とする硬

磁性相のコア部と、Feを主成分とする軟磁性相のシェル部とを有するコア－シェル構造の磁性粒子が作製された。

[0056] $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末は、逆ミセル法を用い、次の手順で作製した。

(1) まず、2種類のミセル溶液（ミセル溶液A及びミセル溶液B）を調整した。

(1-1) ミセル溶液Aは、次のように調整された。イオン交換水54mL、*n*-オクタン164.7mL及び1-ブタノール33.3mLを混合する。そこに、硝酸鉄(III)九水和物を0.0135mol添加し、室温でよく攪拌しながら溶解させる。さらに、界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウムを、イオン交換水／界面活性剤のモル比が30となるような量で添加し、攪拌により溶解させる。これによって、ミセル溶液Aを得た。

(1-2) ミセル溶液Bは、次のように調整された。28%のアンモニア水16.2mLをイオン交換水36mLに混合させて攪拌し、その後に、さらに*n*-オクタン164.7mLと1-ブタノール33.3mLを加えてよく攪拌する。その溶液に、界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウムを、(イオン交換水+アンモニア水中の水分)／界面活性剤のモル比が30となるような量で添加し、溶解させる。これによって、ミセル溶液Bを得た。

(2) ミセル溶液A及びミセル溶液Bが調整されたら、ミセル溶液Aをよく攪拌しながらミセル溶液Aに対してミセル溶液Bを滴下する。滴下が終了した後、ミセル溶液Aとミセル溶液Bとの混合液を60分間攪拌し続ける。

(3) 得られた混合液を攪拌しながら、当該混合液にテトラエトキシシラン(TEOS)15mLを加える。そのまま、約1日攪拌を継続する。この工程により、鉄化合物の粉末の表面に SiO_2 の層が形成される。

(4) 得られた溶液を遠心分離機によって遠心分離処理をする。この処理で得られた沈殿物を回収する。回収された沈殿物は、エタノールによって複数回洗浄される。

(5) 得られた沈殿物を乾燥させた後、大気雰囲気中の炉内において熱処理

する。熱処理の条件は、 1050°C で4時間である。熱処理後の粉末を 10 mol/l （リットル）の NaOH 水溶液中で24時間攪拌し、粉末表面に存在する SiO_2 を除去する。

（6） SiO_2 を除去した粉末を濾過した後水洗いし、乾燥させて $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末が得られた。

[0057] 上記手順で得られた $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末は、粒径（TEM像から求めた）が $10\text{ nm}\sim 40\text{ nm}$ であった。還元後における磁性粒子は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のコア部のコア径が $5\text{ nm}\sim 35\text{ nm}$ 、 Fe （ $\alpha\text{-Fe}$ ）のシェル部のシェル厚が $3\text{ nm}\sim 10\text{ nm}$ であった。この磁性粒子の磁気特性をVSM（試料振動式磁力計）で測定した。結果は、残留磁束密度 B_r が 85 (emu/g) 、保磁力 H_cJ が 10700 (Oe) であった。この結果から、本作製例で作製した磁性粒子を用いて作製された磁石は、希土類元素を用いた磁石と同等の磁気特性を有すると判断してよい。

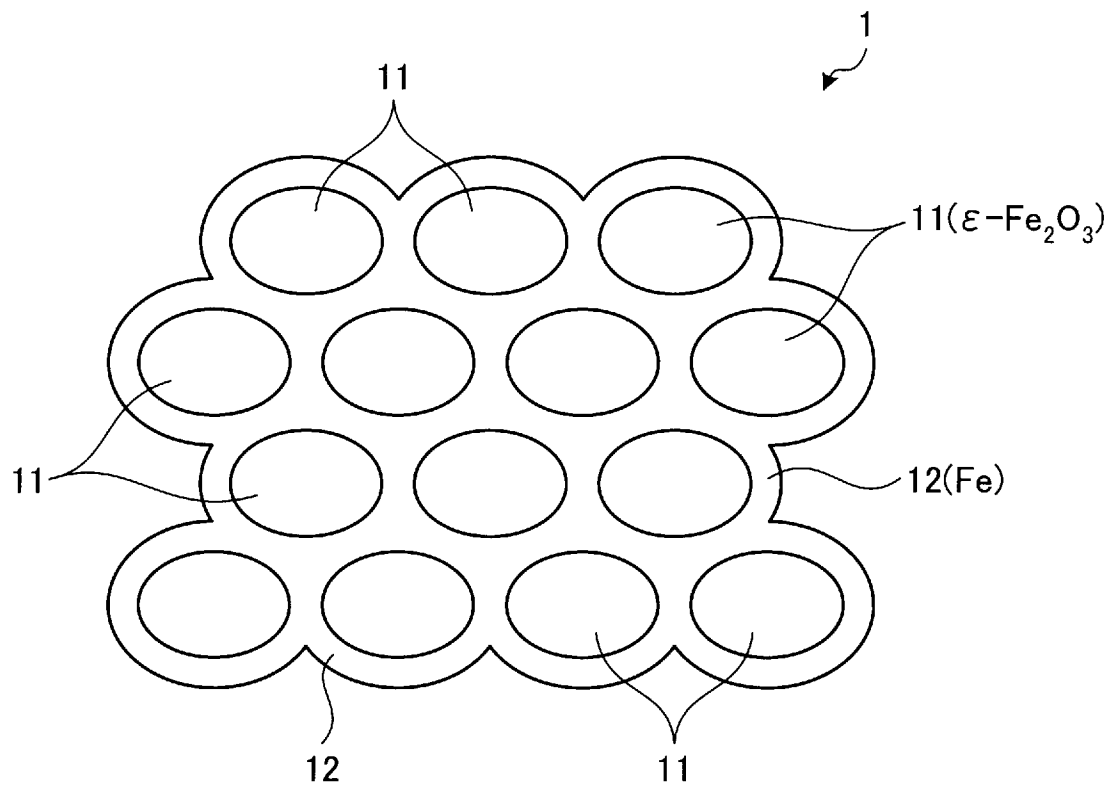
符号の説明

- [0058] 1 磁石
- 10、10a 磁性粒子
- 11、11a コア部
- 12、12a シェル部
- 13、13a 界面

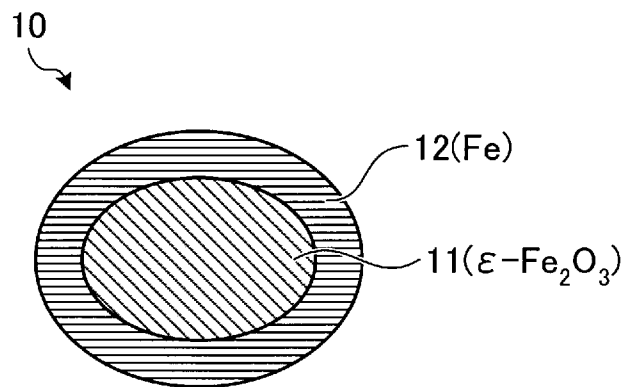
請求の範囲

- [請求項1] $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ を含む硬磁性相のコア部と、
 Fe を含み、かつ前記コア部の少なくとも一部を被覆する軟磁性相のシェル部と、
を有する磁性粒子を含むことを特徴とする磁性材料。
- [請求項2] 前記コア部を構成する $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の Fe の一部が、 Co と Ni とのうち少なくとも一方と置換されている請求項1に記載の磁性材料。
- [請求項3] 前記シェル部を構成する Fe の一部が、 Co と Ni とのうち少なくとも一方と置換されている請求項1に記載の磁性材料。
- [請求項4] 前記コア部は、 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物を含む請求項1に記載の磁性材料。
- [請求項5] 前記シェル部の表面の少なくとも一部には、 SiO_2 層が設けられる請求項1に記載の磁性材料。
- [請求項6] 請求項1に記載の磁性材料を含むことを特徴とする磁石。
- [請求項7] $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の粉末を製造する粉末製造工程と、
前記 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の表面を還元する還元工程と、
を含むことを特徴とする磁性材料の製造方法。
- [請求項8] 前記粉末製造工程において製造された前記 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の粉末は、表面の少なくとも一部が SiO_2 で覆われていることを特徴とする請求項7に記載の磁性材料の製造方法。
- [請求項9] 前記還元工程の後、又は前記還元工程の前に、前記 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の表面から前記 SiO_2 を除去する工程を含むことを特徴とする請求項8に記載の磁性材料の製造方法。

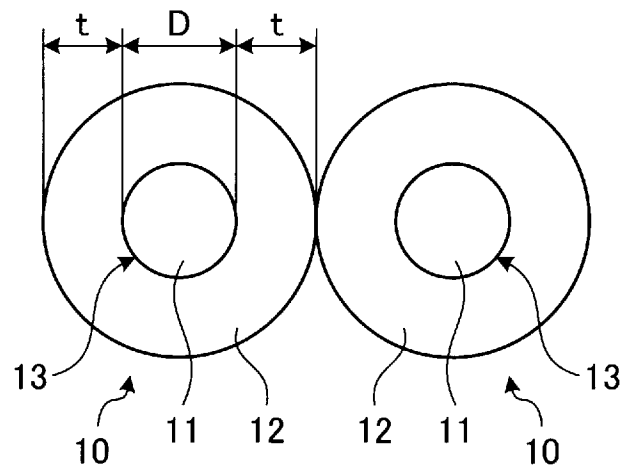
[図1]



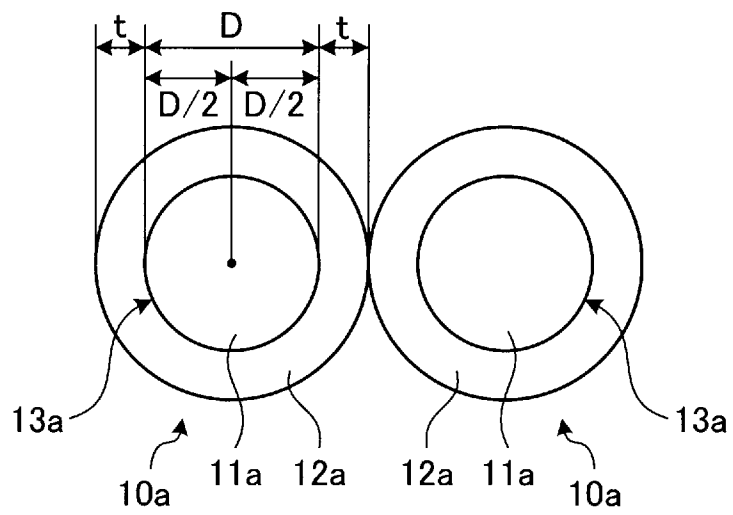
[図2]



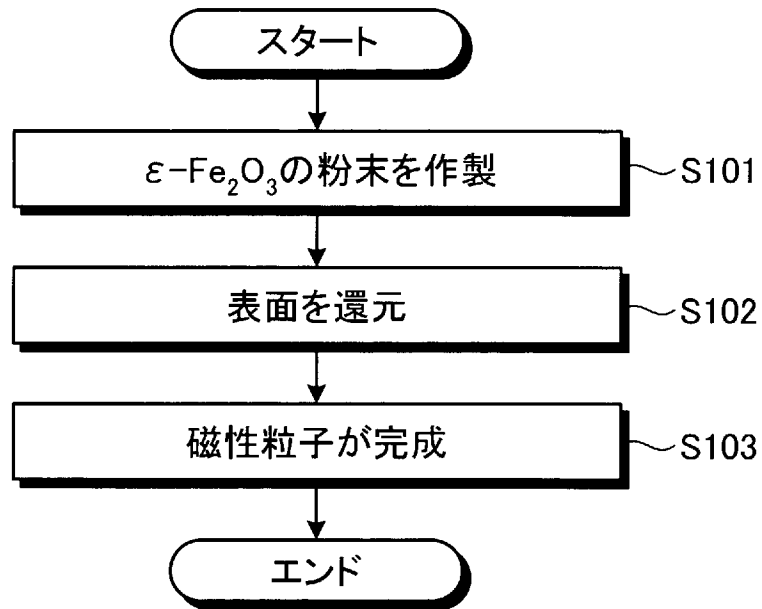
[図3-1]



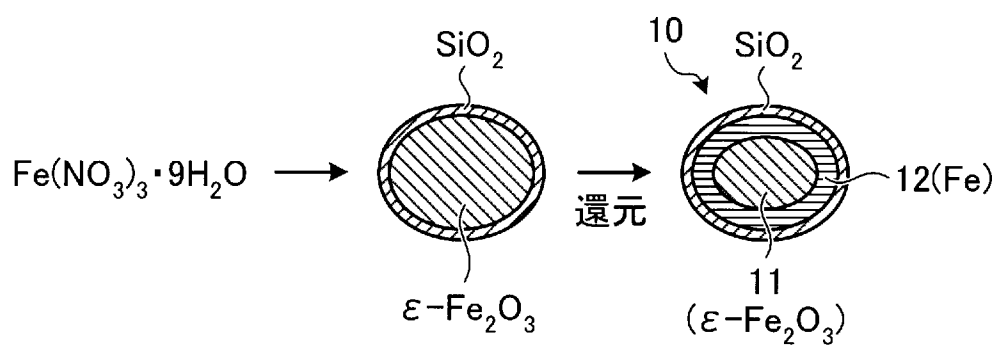
[図3-2]



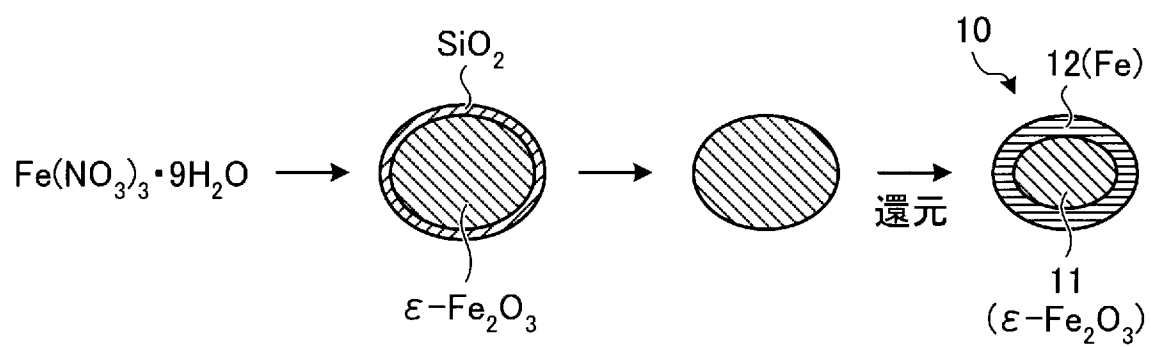
[図4]



[図5-1]



[図5-2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/11(2006.01)i, C01G49/06(2006.01)i, H01F41/02(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)

H01F1/11, C01G49/06, H01F41/02

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 A	JP 2006-278470 A (Toyota Motor Corp., Tohoku University), 12 October 2006 (12.10.2006), claims 3, 5; paragraphs [0006] to [0016], [0021] to [0024] (Family: none)	1, 3, 4, 6 2 5, 7-9
Y A	WO 2010/150853 A1 (The University of Tokyo, Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraph [0044] (Family: none)	2 1, 3-9

☒ 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
05 April, 2011 (05.04.11)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2011 (12.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051262

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-306707 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 09 November 2006 (09.11.2006), paragraphs [0019], [0029], [0041] to [0045] (Family: none)	7, 8 1-6, 9
E, X	JP 2011-035006 A (TDK Corp.), 17 February 2011 (17.02.2011), claims 1 to 9; entire text; all drawings (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, C01G49/06(2006.01)i, H01F41/02(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. H01F1/11, C01G49/06, H01F41/02

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 Y A	JP 2006-278470 A（トヨタ自動車株式会社、国立大学法人東北大学） 2006.10.12, 請求項 3, 5, 段落【0006】－【0016】、【0021】－【0024】 （ファミリーなし）	1, 3, 4, 6 2 5, 7-9
Y A	W0 2010/150853 A1（国立大学法人東京大学、宇部日東化成株式会社） 2010.12.29, 段落【0044】 （ファミリーなし）	2 1, 3-9

☒ 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

0 5 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

長谷川 直也

5 R

4 5 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5

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
X A	JP 2006-306707 A (株式会社豊田中央研究所) 2006.11.09, 段落【0019】 , 【0029】 , 【0041】 - 【0045】 (ファミリーなし)	7, 8 1-6, 9
E, X	JP 2011-035006 A (TDK株式会社) 2011.02.17, 請求項 1-9, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9