

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179659 A1

(51) 国際特許分類:

H01F 1/11 (2006.01) *C01G 51/00* (2006.01)
B82Y 25/00 (2011.01) *G11B 5/706* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *G11B 5/842* (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01) *H01F 1/113* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008278

(22) 国際出願日: 2020年2月28日(28.02.2020)

(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 2019-040063 2019年3月5日(05.03.2019) JP
特願 2019-180329 2019年9月30日(30.09.2019) JP

(71) 出願人: D O W A エレクトロニクス株式会社 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS

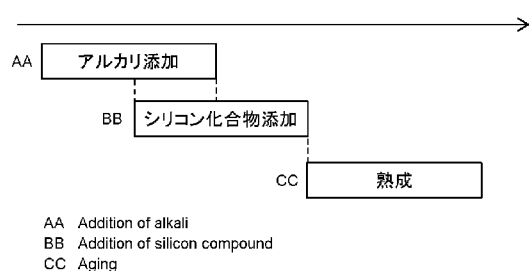
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 堀 達朗 (HORI Tatsuro); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 児玉 大輔 (KODAMA Daisuke); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 小畑 詩穂 (OBATA Shiho); 〒9800871 宮城県仙台市青葉区八幡4-12-27-106 Miyagi (JP). 後藤 昌大 (GOTOH Masahiro); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小 松 高 (KOMATSU Takashi); 〒1030002 東京都中央区日本橋馬喰町2-2-12 馬喰町T Yビル7階 Tokyo (JP).

(54) Title: SUBSTITUTION-TYPE ϵ -IRON OXIDE MAGNETIC PARTICLE POWDER, METHOD FOR PRODUCING SUBSTITUTION-TYPE ϵ -IRON OXIDE MAGNETIC PARTICLE POWDER, GREEN COMPACT, METHOD FOR PRODUCING GREEN COMPACT, AND ELECTROMAGNETIC WAVE ABSORBER

(54) 発明の名称: 置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法、圧粉体、圧粉体の製造方法および電波吸収体



(57) Abstract: [Problem] To provide a substitution-type ϵ -iron oxide magnetic particle powder in which the content of non-magnetic α -iron oxides is reduced and in which part of the Fe site of ϵ -Fe₂O₃ is substituted with another metal element, and a method for producing the substitution-type ϵ -iron oxide magnetic particle powder. [Solution] A substitution-type ϵ -iron oxide magnetic particle powder in which the content of α -iron oxides is reduced is obtained by performing neutralization to a pH of 2.0-7.0 of an acidic aqueous solution containing metal ions with which some of the Fe sites of trivalent iron ions are to be substituted, subsequently adding a silicon compound having a hydrolyzable group to a dispersion liquid containing generated iron oxyhydroxide that contains the substituted metal element or to a dispersion liquid containing a mixture of iron oxyhydroxide and a hydroxide of the substituted metal element, next neutralizing the dispersion liquid to a pH of 8.0 or higher, then holding and aging the result, coating the iron oxyhydroxide that contains the substituted metal element or the mixture of iron oxyhydroxide and a hydroxide of the substituted metal element with a chemical reaction product of the silicon compound, and heating the result.

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

規則4.17に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】非磁性の α タイプの鉄系酸化物の含有量を低減した、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉および置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法を提供する。【解決手段】3価の鉄イオンとFeサイトを一部置換する金属のイオンを含む酸性の水溶液をpH 2.0以上7.0以下まで中和した後、生成した置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混合物を含む分散液に加水分解基を持つシリコン化合物を添加し、引き続いて分散液をpH 8.0以上まで中和した後保持して熟成を行い、置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混合物にシリコン化合物の化学反応生成物を被覆して加熱することにより、 α タイプの鉄系酸化物の含有量を低減した置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉が得られる。

明 細 書

発明の名称：

置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法、圧粉体、圧粉体の製造方法および電波吸収体

技術分野

[0001] 本発明は、高密度磁気記録媒体、電波吸収体等に好適な置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉、特に、置換型 ϵ 酸化鉄にとっては異相である非磁性の α タイプの鉄系酸化物の含有量が低減された置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉およびその製造方法に関する。なお、本明細書では、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の Fe サイトの一部を他の金属元素で置換した酸化物を ϵ タイプの鉄系酸化物、結晶系が $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ のそれと同一の置換型 α 酸化鉄粒子を α タイプの鉄系酸化物とそれぞれ呼ぶことがある。

背景技術

[0002] $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ は酸化鉄の中でも極めて稀な相であるが、室温において、ナノメートルオーダーのサイズの粒子が 20 kOe ($1.59 \times 10^6\text{ A/m}$) 程度の巨大な保磁力 (H_c) を示すため、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ を単相で合成する製造方法の検討が従来よりなされてきている（特許文献1）。しかし、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ を磁気記録媒体に用いた場合、現時点ではそれに対応する、高レベルの飽和磁束密度を有する磁気ヘッド用の材料が存在しないため、実用的には $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の Fe サイトの一部を Al 、 Ga 、 In 等の3価の金属で置換し、保磁力を調整する必要がある、電波吸収材料として使用する場合にも、要求される吸収波長に応じて Fe サイトの置換量を変化させる必要がある（特許文献2）。

一方、 ϵ タイプの鉄系酸化物の磁性粒子は極めて微細であるため、耐環境安定性、熱安定性の向上のために、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の Fe サイトの一部を、耐熱性に優れた他の金属で置換することも検討されており、一般式 $\epsilon - \text{A}_x\text{B}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_3$ または $\epsilon - \text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{Fe}_{2-x-y-z}\text{O}_3$ （ここで A は Co 、 Ni

、Mn、Zn等の2価の金属元素、BはTi等の4価の金属元素、CはIn、Ga、Al等の3価の金属元素)で表される、耐環境安定性、熱安定性にも優れた各種の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の一部置換体が提案されている(特許文献3)。

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および ϵ タイプの鉄系酸化物は熱力学的な安定相ではないため、その製造には特殊な方法を必要とする。上述の特許文献1～3には、液相法で生成したオキシ水酸化鉄もしくは置換元素を含むオキシ水酸化鉄の微細結晶を前駆体として用い、その前駆体にゾルーゲル法によりシリコン酸化物を被覆した後に熱処理する $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ または ϵ タイプの鉄系酸化物の製造方法が開示されており、液相法としては反応媒体として有機溶媒を用いる逆ミセル法と、反応媒体として水溶液のみを用いる方法がそれぞれ開示されている。

また、前記の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および ϵ タイプの鉄系酸化物は、例えば特許文献4～5において、100GHzを超える高周波域で電波吸収のピークを有することが示されており、電波吸収体としての用途も期待されている。

しかし、特許文献1～3に開示された製造方法により得られる磁性粒子粉は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および ϵ タイプの鉄系酸化物以外に、不純物として非磁性の α タイプの鉄系酸化物を相当量含むものである。

特許文献6には、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉に含まれる、不純物としての α タイプの鉄系酸化物の量を低減させる技術が開示されている。

特許文献7には、広い範囲のpH領域でゾルーゲル法によりシリコン酸化物を被覆する、 ϵ タイプの鉄系酸化物の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-174405号公報

特許文献2：国際公開第2008/029861号

特許文献3：国際公開第2008/149785号

特許文献4：特開2008-277726号公報

特許文献5：特開2009-224414号公報

特許文献6：特開2016-130208号公報

特許文献7：特開2018-092691号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述の特許文献4に開示された製造方法により製造されたFeサイトの一部を置換した ϵ タイプの鉄系酸化物は、従来法により製造された ϵ タイプの鉄系酸化物と比較して不純物である α タイプの鉄系酸化物の含有量が低減されたものである。しかし、 ϵ タイプの鉄系酸化物は準安定相であり、他の金属元素によるFeの置換量が少ない場合には、特許文献4に開示された製造方法を用いても、 ϵ -Fe₂O₃と同じ空間群を取ることが困難になり、 α タイプの鉄系酸化物の含有量の低減が不十分になることがあった。

α タイプの鉄系酸化物は非磁性であるため、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を電波吸収材料として使用した場合、電波吸収特性に寄与せず、磁気記録媒体に使用した場合にも、記録密度を高めることに寄与しないので、その含有量を低減する必要がある。

すなわち、本発明において解決すべき技術課題とは、非磁性の α タイプの鉄系酸化物の含有量を低減した置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉および置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の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

[0005] 本発明者等は、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得るためには、シリコン酸化物を被覆した状態で当該磁性粒子粉の前駆体を加熱する必要があることに着目して鋭意研究を行ったところ、被覆に用いる加水分解基を持つシリコン化合物を、pH2.0以上7.0以下の時点で当該前駆体を含む水溶液に添加することにより、 α タイプの鉄系酸化物の含有量を低減できることが判明した。

以上の知見を基に、本発明者等は、以下に述べる本発明を完成させた。

[0006] 上記の課題を解決するために、本発明においては、

ε - Fe_2O_3 のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した ε タイプの鉄系酸化物を主として含む置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉であって、前記置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉に含まれるFeのモル数をFe、Feサイトを置換した全金属元素のモル数をMeとしたとき、 $\text{Me} / (\text{Fe} + \text{Me})$ で定義される他の金属元素によるFeの置換量が0.08以上0.17以下であり、かつ、X線回折法により測定される α タイプの鉄系酸化物の含有率が3%以下である、置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉が提供される。

前記のFeサイトを一部置換する他の金属元素は、Co、Tiならびに、GaおよびAlから選ばれる1種以上であることが好ましい。例えば、Feサイトを一部置換する他の金属元素として、CoおよびTiを含み、かつGaおよびAlから選ばれる1種以上を含む ε タイプの鉄系酸化物が好適な対象となる。

本発明においてはまた、前記の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉からなる圧粉体が提供される。

本発明においてはまた、前記の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉が樹脂またはゴムに分散されてなる電波吸収体が提供される。

本発明においてはまた、原料溶液として3価の鉄イオンと前記Feサイトを一部置換する金属のイオンを含む酸性の水溶液を用い、前記の原料溶液にアルカリを添加してpH8.0以上10.0以下の範囲まで中和し、置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混合物を含む分散液を得る中和工程と、前記の置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混合物を含む前記の分散液に、加水分解基を持つシリコン化合物を添加するシリコン化合物添加工程と、前記の置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混合物と前記のシリコン化合物を含む分散液を、pH8.0以上10.0以下で保持し、置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混合物に前記シリコン化合物の化学反応生成物を被覆する熟成工程と、を含む、 ε - Fe_2

O_3 のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した ϵ タイプの鉄系酸化物を主として含む置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法であって、前記の加水分解基を持つシリコン化合物の添加を、前記の中和工程において分散液のpHが2.0以上7.0以下の範囲内にある時点で開始し、pH2.0以上7.0以下の分散液に添加する前記のシリコン化合物のモル数をS1、原料溶液中に含まれるFeイオンのモル数をF、置換金属元素イオンの全モル数をMとしたとき、 $S1 / (F + M)$ が0.01以上10.0以下であり、かつ、前記のシリコン化合物の全添加モル数をS2としたとき、 $S2 / (F + M)$ が0.50以上10.0以下である、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法が提供される。

前記の製造方法において、前記の中和工程におけるアルカリ添加と、前記のシリコン化合物添加工程におけるシリコン化合物の添加を、いずれも連続的に行っても良く、アルカリ添加を連続的に、シリコン化合物の添加を間歇的に行っても良く、アルカリ添加とシリコン化合物の添加をいずれも間歇的に行っても良く、アルカリ添加を間歇的に、シリコン化合物の添加を連続的に行っても構わない。

また、前記の製造方法においては、前記のFeサイトを一部置換する他の金属元素がCo、Tiならびに、GaおよびAlから選ばれる1種以上であることが好ましい。例えば、Feサイトを一部置換する他の金属元素として、CoおよびTiを含み、かつGaおよびAlから選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

本発明においてはまた、前記の置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を圧縮成形して圧粉体を得る、圧粉体の製造方法が提供される。

発明の効果

[0007] 以上、本発明の製造方法を用いることにより、 α タイプの鉄系酸化物の含有量を低減した置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉、およびそれを用いた圧粉体、電波吸収体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の実施の態様の一例を示す模式図である。

[図2]本発明の実施の態様の一例を示す模式図である。

[図3]本発明の実施の態様の一例を示す模式図である。

[図4]本発明の実施の態様の一例を示す模式図である。

[図5]本発明の実施の態様の一例を示す模式図である。

[図6]本発明の実施の態様の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] [酸化鉄磁性粒子粉]

本発明の製造方法は、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した ε タイプの鉄系酸化物を主として含む置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉を製造するためのものであり、当該磁性粒子粉には、その製造上不可避免的な不純物である異相が混在する。異相は主として α タイプの鉄系酸化物であり、本発明により得られる酸化鉄磁性粒子粉は実質的に ε タイプの鉄系酸化物磁性粒子と α タイプの鉄系酸化物からなる。本発明の目的は、異相である α タイプの鉄系酸化物の含有量の低減である。

$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した一部置換体が ε 構造を有するかどうかについては、X線回折法(XRD)、高速電子回折法(HEED)等を用いて確認することが可能である。本発明においては、 ε タイプおよび α タイプの鉄系酸化物の同定は、XRDによって行っている。

本発明の製造方法により製造が可能な一部置換体については、以下が挙げられる。

一般式 $\varepsilon\text{-C}_z\text{Fe}_{2-z}\text{O}_3$ （ここでCはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素）で表されるもの。

一般式 $\varepsilon\text{-A}_x\text{B}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_3$ （ここで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）で表されるもの。

一般式 $\varepsilon\text{-A}_xC_z\text{Fe}_{2-x-z}\text{O}_3$ （ここで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、CはI n、G a、A lから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

一般式 $\varepsilon - B_y C_z F e_{2-y-z} O_3$ (ここでBはT i、S nから選択される1種以上の4価の金属元素、CはI n、G a、A lから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

一般式 $\varepsilon - A_x B_y C_z F e_{2-x-y-z} O_3$ (ここでAはC o、N i、M n、Z nから選択される1種以上の2価の金属元素、BはT i、S nから選択される1種以上の4価の金属元素、CはI n、G a、A lから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

[0010] ここでC元素のみで置換したタイプは、磁性粒子の保磁力を任意に制御できることに加え、 $\varepsilon - F e_2 O_3$ と同じ空間群を得易いという利点を有するが、熱的安定性に劣る場合がある。特にCとしてG aおよびA lを用いた場合には、得られた置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の熱的安定性がやや劣るので、さらにAおよび／またはB元素で同時に置換することが好ましい。A、BおよびCの三元素置換タイプは、上述の特性のバランスが最も良く取れたもので、耐熱性、単一相の得易さ、保磁力の制御性に優れるものであり、CとしてG aおよびA lを用いる場合には、C oおよびT iも同時に置換することが好ましい。

なお、本発明の製造方法は、上述したいずれの置換タイプの酸化鉄磁性粒子についても適用可能である。

後述する本発明の製造方法は、前記のF eサイトを置換する金属元素の置換量がいかなる値であっても適用可能であるが、 α タイプの鉄系酸化物が生成し易い置換量で適用するのが効果的である。具体的には、前記置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉に含まれるF eのモル数をF e、F eサイトを置換した全金属元素のモル数をM eとしたとき、 $M e / (F e + M e)$ で定義される他の金属元素によるF eの置換量が0.08以上0.17以下で適用した場合、従来法では得られなかった、X R Dにより測定される α タイプの鉄系酸化物の含有率が3%以下の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉を得ることができる。

[0011] [圧粉体および電波吸収体]

本発明により得られる置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉は、その粉体粒子の充填構造を形成させることによって、優れた電波吸収能を有する電波吸収体として機能する。ここでいう充填構造は、粒子同士が接しているかまたは近接している状態で各粒子が立体構造を構成しているものを意味する。電波吸収体の実用に供するためには充填構造を維持させる必要がある。その手法として、例えば置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を圧縮成形して圧粉体にする方法や、非磁性高分子化合物をバインダーとして、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を固着させることによって充填構造を形成させる方法が挙げられる。

バインダーを用いる方法の場合、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を非磁性の高分子基材と混合して混練物を得る。混練物中における電波吸収材料粉体の配合量は60質量%以上とすることが好ましい。電波吸収材料粉体の配合量が多いほど電波吸収特性を向上させる上で有利となるが、あまり多いと高分子基材との混練が難しくなるので注意を要する。例えば電波吸収材料粉体の配合量は80～95質量%あるいは85～95質量%とすることができる。

高分子基材としては、使用環境に応じて、耐熱性、難燃性、耐久性、機械的強度、電気的特性を満足する各種のものが使用できる。例えば、樹脂（ナイロン等）、ゲル（シリコーンゲル等）、熱可塑性エラストマー、ゴムなどから適切なものを選択すれば良い。また2種以上の高分子化合物をブレンドして基材としてもよい。

[0012] [平均粒子径]

本発明においては、本発明の製造法により得られる酸化鉄磁性粒子粉の平均粒子径は特に規定するものではないが、各粒子が単磁区構造となる程度に微細であることが好ましい。通常は、透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が10nm以上40nm以下のものが得られる。

[0013] [出発物質および前駆体]

本発明の製造方法においては、鉄系酸化物磁性粒子粉の出発物質として3価の鉄イオンと最終的にFeサイトを置換する金属元素の金属イオンを含む

酸性の水溶液（以下、原料溶液と言う。）を用いる。もし、出発物質として 3 価の Fe イオンに替えて 2 価の Fe イオンを用いた場合には、沈殿物として 3 価の鉄の水和酸化物のほかに 2 価の鉄の水和酸化物やマグネタイト等をも含む混合物が生成し、最終的に得られる鉄系酸化物粒子の形状にバラつきが生じてしまうため、本発明のような α タイプの鉄系酸化物の含有量が低減された、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得ることができない。ここで、酸性とは液の pH が 7.0 未満であることを指す。これらの鉄イオンもしくは置換元素の金属イオンの供給源としては、入手の容易さおよび価格の面から、硝酸塩、硫酸塩、塩化物のような水溶性の無機酸塩を用いることが好ましい。これらの金属塩を水に溶解すると、金属イオンが解離し、水溶液は酸性を呈する。この金属イオンを含む酸性水溶液にアルカリを添加して中和すると、オキシ水酸化鉄と置換元素の水酸化物の混合物、もしくは、Fe サイトの一部を他の金属元素で置換されたオキシ水酸化鉄（本明細書では、以下これらを、置換元素を含むオキシ水酸化鉄と総称する。）の沈殿が得られる。本発明の製造方法においては、これらの置換元素を含むオキシ水酸化鉄を置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の前駆体として用いる。

原料溶液中の全金属イオン濃度は、本発明では特に規定するものではないが、 0.01 mol/L 以上 0.5 mol/L 以下が好ましい。 0.01 mol/L 未満では 1 回の反応で得られる置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の量が少なく、経済的に好ましくない。全金属イオン濃度が 0.5 mol/L を超えると、急速な水酸化物の沈殿発生により、反応溶液がゲル化しやすくなるので好ましくない。

[0014] [中和工程]

本発明の製造方法においては、原料溶液にアルカリを添加し、その pH が 8.0 以上 10.0 以下になるまで中和し、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿物を含む分散液を得る。なお、3 価の鉄イオンの水酸化物は主としてオキシ水酸化物からなる。ここで分散液の pH を 8.0 以上にするのは、置換金属元素、例えば Co、の水酸化物の沈殿生成を完了させるためと、加水分解

生成物であるシラノール誘導体の縮合反応を促進させるためである。本発明の製造方法において、中和工程の到達 pH の上限は特に規定するものではないが、中和の効果が飽和し、後記するシラノール誘導体の縮合反応の促進の効果が低下するので、10.0とすることが好ましい。

中和に用いるアルカリとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類の水酸化物、アンモニア水、炭酸水素アンモニウムなどのアンモニウム塩のいずれであっても良いが、最終的に熱処理してεタイプの鉄系酸化物としたときに不純物が残りにくいアンモニア水や炭酸水素アンモニウムを用いることが好ましい。これらのアルカリは、出発物質の水溶液に固体で添加しても構わないが、反応の均一性を確保する観点からは、水溶液の状態で添加することが好ましい。

前記のように、原料溶液にアルカリを添加して中和処理を行うと、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈澱物が析出するので、中和処理中は前記の沈澱物を含む分散液を公知の機械的手段により攪拌する。

原料溶液へのアルカリの添加は、添加を開始してから終了するまで、連続的に行っても良い。また、分散液の pH が 8.0 に到達する以前に、アルカリの添加を中断し、所定の pH 保持時間を設けても良い。その場合、pH 保持時間を複数回設け、アルカリの添加を間歇的に行うことができる。なお、pH 保持時間を設ける回数、すなわち、アルカリの添加を中断する回数は、製造工程の煩雑化を避けるために 3 回以下とすることが好ましい。

本発明の製造方法においては、中和処理時の反応温度は 5℃以上 60℃以下とする。反応温度が 5℃未満では冷却によるコストが増大するため好ましくない。60℃を超えると最終的に異相であるαタイプの酸化物が生成し易くなるので好ましくない。より好ましくは 10℃以上 40℃以下である。上述した特許文献 4 に記載された製造方法の場合、中和処理は 5℃以上 25℃以下で行う必要があり、反応時に冷凍機を用いる必要があったが、本発明の製造方法においては、常温以上の反応温度で中和処理を行うことも可能である。

なお、本明細書に記載のpHの値は、JIS Z 8802に基づき、ガラス電極を用いて測定した。pH標準液として、測定するpH領域に応じた適切な緩衝液を用いて校正したpH計により測定した値をいう。また、本明細書に記載のpHは、温度補償電極により補償されたpH計の示す測定値を、反応温度条件下で直接読み取った値である。

[0015] [シリコン化合物の添加工程]

本発明の製造方法においては、前記の工程で生成した置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の前駆体である置換元素を含むオキシ水酸化鉄は、そのままの状態でも熱処理を施しても ϵ タイプの鉄系酸化物に相変化しにくいので、熱処理に先立って置換元素を含むオキシ水酸化鉄にシリコン化合物の加水分解反応および縮合反応により得られた化学反応生成物による被覆を施す必要がある。なおここでシリコン化合物の化学反応生成物とは、化学量論組成のシリコン酸化物だけではなく、後述するシラノール誘導体やポリシロキサン構造等の非量論組成のもの、また加熱処理を施してシリコン酸化物に変化したもの等の総称として使用する。

特許文献1～4に記載の製造方法においては、シリコン化合物の化学反応生成物の被覆法としてゾルーゲル法を用いており、原料溶液の中和処理が完了し、反応溶液のpHがアルカリ側になった後に加水分解基を持つシリコン化合物を反応溶液に添加している。一方、本発明の製造方法においては、シリコン酸化物の被覆法として同じくゾルーゲル法を用いるが、原料溶液の中和が完了する以前の、反応溶液のpHが酸性側のpH2.0以上7.0以下の範囲にある時点において加水分解基を持つシリコン化合物の添加を開始することを特徴とする。なお、シリコン化合物添加の終了時期については後述する。

ゾルーゲル法の場合、置換元素を含むオキシ水酸化鉄を含む分散液に、加水分解基を持つシリコン化合物、例えばテトラエトキシシラン（TEOS）、テトラメトキシシラン（TMOS）等のアルコキシシラン類や、各種のシランカップリング剤等のシラン化合物を添加して攪拌下で加水分解反応を生起

させ、生成したシラノール誘導体を縮合してポリシロキサン結合を形成させることにより、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の表面を被覆する。

[0016] 本発明者等は、前記の加水分解基を持つシリコン化合物の添加をpH2.0以上7.0以下で開始すると、最終的に得られる置換型ε酸化鉄磁性粒子粉に含まれるαタイプの鉄系酸化物の含有率を低減することが可能であることを見出したが、その理由は以下のように考えられる。

前記の加水分解基を持つシリコン化合物の加水分解反応と、加水分解生成物であるシラノール誘導体の縮合反応の速度は、反応系のpHに依存して変化する。加水分解反応速度は一般に、酸性側の低pH領域で大きく、pHの上昇とともに低下し、アルカリ性側の高pH域で再び増大する。これに対して縮合反応の速度は、酸性側の低pH領域で小さく、pHの上昇とともに増加し、中性からアルカリ性側のpH域で大きくなる。

置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿を含む分散液に、酸性側の低pH領域で加水分解基を持つシリコン化合物を添加すると、前記のシリコン化合物の加水分解が急速に進行し、有機成分の少ないシラノール誘導体が生成する一方、生成したシラノール誘導体の縮合反応は進行しない。ここで、シラノール誘導体は親水基であるOH基を有し、水溶液中で均一に分布するため、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿とシラノール誘導体が分散液中で均一に分散して共存する状態になると考えられる。

その後、分散液のpHを更に上昇させると、シラノール誘導体の縮合反応が優勢になるため、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿がシラノール誘導体またはその縮合反応生成物により均一に被覆されることになる。そのため、最終的に熱処理を施して得られる置換型ε酸化鉄磁性粒子粉に含まれるαタイプの鉄系酸化物の含有率が低減されるものと考えられる。

なお、前記の特許文献5には、広い範囲のpH領域でゾルーゲル法によりシリコン酸化物を被覆することが開示されているが、その場合、シリコン化合物の添加は中和処理の終了後に一定のpHで行われており、本発明のように、シリコン化合物の加水分解反応速度と縮合反応速度の両方を考慮すると

の技術思想は開示されていない。

[0017] 加水分解基を持つシリコン化合物の添加を開始する時点のpHは、2.0以上であることが好ましい。pHが2.0未満では、置換型ε酸化鉄磁性粒子粉の主成分である、原料溶液中に含まれる3価の鉄イオンの水酸化物の沈殿形成が不十分になる可能性がある。添加を開始する時点のpHは、3.0以上であることがより好ましい。また、加水分解基を持つシリコン化合物の添加を開始する時点のpHは、7.0以下であることが好ましい。pHが7.0を超すと加水分解反応が遅くなり、シラノール誘導体の生成が不十分になるため、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿とシラノール誘導体が分散液中で均一に分散して共存する状態が得られなくなり、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿がシラノール誘導体またはその縮合反応生成物により均一に被覆され難くなる。添加を開始する時点のpHは6.0以下が好ましく、4.0以下がさらに好ましい。

加水分解基を持つシリコン化合物の添加は、中和工程において原料溶液のpHが所望の値になった時点で開始する。シリコン化合物の添加は、添加を開始してから終了するまで連続的に行っても良い。ここで連続的とは、分散液に添加するシリコン化合物の全量を、分散液に一度に添加することを含む。また、シリコン化合物の添加を複数回に分け、間歇的に行っても構わない。

[0018] 本発明の製造方法においては、分散液に添加するシリコン化合物の量は、以下の二つの条件を同時に満足する必要がある。

第一の条件は、pH 2.0以上7.0以下の分散液に添加するシリコン化合物の量である。pH 2.0以上7.0以下の分散液に添加する前記のシリコン化合物のモル数をS1、原料溶液中に含まれるFe³⁺イオンのモル数をF、置換金属元素イオンの全モル数をMとしたとき、 $S1 / (F + M)$ を0.01以上10.0以下とする。 $S1 / (F + M)$ が0.01未満であると置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿と共存するシラノール誘導体の量が少なく、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿をシラノール誘導体またはその縮合反応生

成物により均一に被覆する効果が低下するので、好ましくない。シリコン化合物の添加量を多くすると、後述の加熱工程とシリコン酸化物の除去工程の処理量が増大し、製造コストが増大するので、 $S1 / (F + M)$ は 10.0 以下であることが好ましい。

第二の条件は、製造工程全体で添加するシリコン化合物の量である。添加するシリコン化合物の全モル数を $S2$ 、原料溶液中に含まれる Fe イオンのモル数を F 、置換金属元素イオンの全モル数を M としたとき、 $S2 / (F + M)$ を 0.50 以上 10.0 以下とする。 $S2$ が 0.50 未満であると、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿の表面に被覆されるシリコン化合物の化学反応生成物の被覆量が少なくなり、その結果 α タイプの鉄系酸化物が生成しやすくなるデメリットがあり、好ましくない。また $S2 / (F + M)$ が 10.0 を超えると後述の加熱工程とシリコン酸化物の除去工程の処理量が増大し、製造コストが増大するので、好ましくない。

なお、シリコン化合物の全量を pH 2.0 以上 7.0 以下の範囲で添加すると、 $S1 = S2$ となる。

[0019] [本発明の実施態様]

上述のように、本発明の製造方法においては、中和工程におけるアルカリの添加と、シリコン化合物添加工程におけるシリコン化合物の添加を、それぞれ連続的または間歇的に行うことができる、したがって、本発明の製造方法においては、アルカリの添加とシリコン化合物の添加方法の組み合わせにより、様々な実施態様を取ることが可能である。以下に本発明の実施態様の幾つかを例示するが、本発明の製造方法は、以下に記述する実施態様に限定されるものではない。

図 1 に、アルカリの添加とシリコン化合物の添加の両方を連続的に行う実施態様の時間経過を模式的に例示する。この場合、アルカリの添加を開始した後、原料溶液の pH が 2.0 以上 7.0 以下の範囲にある所定の pH に到達した時点でシリコン化合物の添加を開始する。本実施態様の場合、中和工程とシリコン化合物添加工程は、時間的に連続する工程ではなく、並行する工

程である。本図に示すように、シリコン化合物の添加は、アルカリの添加が終了した後に継続しても良く、アルカリの添加が終了した時点で終了しても、 pH が7.0以下の時点で終了しても構わない。アルカリ添加の終了後もシリコン化合物の添加を行う場合には、製造プロセス全体の時間を考慮し、アルカリ添加の終了後120min以内にシリコン化合物の添加を終了することが好ましい。シリコン化合物の添加が終了した後、後記の熟成工程を設ける。

なお、特に図示しないが、図1の実施態様において、シリコン化合物の添加を数回に分けて、間歇的に行っても構わない。

[0020] 図2に、中和工程の途中でアルカリの添加を中断する実施態様の一例の時間経過を模式的に例示する。この場合、アルカリ添加の中断は一度であり、アルカリ添加を中断した pH 保持時間内にシリコン化合物の全量を連続的に添加しており、 $S1 = S2$ となる。

図3に、アルカリ添加の中断を一度行う実施態様の他の一例の時間経過を模式的に例示する。この場合、シリコン化合物の添加は原料溶液の pH が2.0以上7.0以下の範囲にある所定の pH に到達した時点で開始するが、添加の終了時点は中和工程の終了後であり、シリコン化合物の添加の形態は連続的である。

図4および図5に、アルカリ添加の中断を一度行い、シリコン化合物の添加を間歇的に行う実施態様の例の時間経過を模式的に例示する。シリコン化合物の添加を、図4では二回に分けて、図5では三回に分けて行っている。

図6に、アルカリ添加の中断を二度行い、シリコン化合物の添加を間歇的に三度行う実施態様の例の時間経過を模式的に例示する。

なお、上述のように、本発明の製造方法は、図1～図6に例示した実施態様に限定されるものではなく、中和工程におけるアルカリの添加と、シリコン化合物添加工程におけるシリコン化合物の添加の形態を任意に組み合わせることが可能である。

[0021] [熟成工程]

pHを8.0以上にしても、シラノール誘導体の縮合反応は緩やかに進行するので、前記の中和工程およびシリコン化合物添加工程を経て得られた、置換元素を含むオキシ水酸化鉄とシリコン化合物の化学反応生成物を含む分散液をpH8.0以上で保持して熟成し、シラノール誘導体の縮合反応を進行させる。その結果として、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿の表面に、シラノール誘導体の縮合反応生成物の均一な被覆層が形成される。この被覆層は、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿物表面のほぼ全面を覆っていると考えられるが、本発明の効果を達成できる範囲において、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿表面における未被覆の部分の存在は許容される。前記の熟成時間は1h以上24h以下であることが好ましい。保持時間が1h未満では、置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿のシラノール誘導体の縮合による被覆が完了しておらず、 α タイプの鉄系酸化物が生成し易く、24hを超えると熟成の効果が飽和するので好ましくない。なお、前記の熟成時間は、シリコン化合物の添加が中和工程終了後も継続される場合はシリコン化合物添加の終了後、シリコン化合物の添加が中和工程終了前に完了する場合には、アルカリ添加の終了後の時間である。

[0022] 本発明の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法においては、前記の熟成工程以降の工程は、例えば特許文献1～4に記載されている、従来の製造方法と同じ工程を用いることができる。具体的には、以下のような工程が挙げられる。

[加熱工程]

本発明の製造方法においては、前記のシラノール誘導体の縮合反応生成物で被覆した置換元素を含むオキシ水酸化鉄を、公知の固液分離法を用いて回収した後、加熱処理を施して ε タイプの鉄系酸化物を得る。加熱処理前に、洗浄、乾燥の工程を設けても良い。加熱処理は酸化雰囲気中で行われるが、酸化雰囲気としては大気雰囲気で構わない。加熱は概ね700℃以上1300℃以下の範囲で行うことができるが、加熱温度が高いと熱力学安定相である α -Fe₂O₃ (ε -Fe₂O₃に対して不純物である)が生成し易くなるの

で、好ましくは 900°C 以上 1200°C 以下、より好ましくは 950°C 以上 1150°C 以下で加熱処理を行う。

熱処理時間は 0.5 H 以上 10 H 以下程度の範囲で調整可能であるが、 2 H 以上 5 H 以下の範囲で良好な結果が得られやすい。なお、粒子を覆うシリコン含有物質の存在が α タイプの鉄系酸化物への相変化ではなく ε タイプの鉄系酸化物への相変化を引き起こす上で有利に作用するものと考えられる。またシリコン酸化物被覆は、置換元素を含むオキシ水酸化鉄結晶同士の加熱処理時の焼結を防止する作用を有する。

ε タイプの鉄系酸化物磁性粒子粉がシリコン酸化物による被覆を必要としない場合には、加熱処理後に前記のシリコン酸化物被覆を除去すれば良い。

[0023] [高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP) による組成分析]

溶解法により、得られた置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の組成分析を行った。組成分析にあたっては、アジレントテクノロジー製ICP-720ESを使用し、測定波長 (nm) についてはFe ; 259.940 nm 、Ga ; 294.363 nm 、Co ; 230.786 nm 、Ti ; 336.122 nm 、Si ; 288.158 nm 、にて行った。

[0024] [磁気ヒステリシス曲線 (バルクB-H曲線) の測定]

振動試料型磁力計VSM (東英工業社製VSM-P7) を用い、印加磁場 1193 kA/m (15 kOe)、M測定レンジ $0.005\text{ A}\cdot\text{m}^2$ (5 emu)、ステップビット 140 bit 、時定数 0.03 sec 、ウェイトタイム 0.1 sec で磁気特性を測定した。B-H曲線により、保磁力 H_c 、飽和磁化 σ_s について評価を行った。

[0025] [X線回折法 (XRD) による結晶性の評価]

得られた試料を粉末X線回折 (XRD : リガク社製試料水平型多目的X線回折装置Ultima IV、線源CuK α 線、電圧 40 kV 、電流 40 mA 、 $2\theta = 10^{\circ}$ 以上 70° 以下) に供した。得られた回折パターンについて、統合粉末X線解析ソフトウェア (PDXL2 : リガク社製) を用いICSD (無機結晶構造データベース) のNo. 173025 : Iron (III)

Oxide-Epsilon、No.82134:Hematiteをもとにしてリートベルト解析による評価を行い、結晶構造確認と α 相の含有率を確認した。

[0026] [BET比表面積]

BET比表面積は、株式会社マウンテック製のMac sorb model-1210を用いて、BET一点法により求めた。

[0027] 本発明の製造法により得られた置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉のTEM観察は、以下の条件で行った。TEM観察には日本電子株式会社製JEM-1011を使用した。粒子観察については、倍率10,000倍、倍率100,000倍で撮影したTEM写真を用いた。（シリコン酸化物被覆を除去後のものを使用）。

—平均粒子径、粒度分布評価（変動係数（%））の測定—

TEM平均粒子径、粒度分布評価（変動係数（%））にはデジタイズを使用した。画像処理ソフトとして、Mac-View Ver.4.0を使用した。この画像ソフトを使用した場合、ある粒子の粒子径は、その粒子に外接する長方形のうち、面積が最小となる長方形の長辺の長さとして算出される。個数については200個以上を測定した。

透過型電子顕微鏡写真上に映っている粒子のうち、測定する粒子の選定基準は次のとおりとした。

- [1] 粒子の一部が写真の視野の外にはみだしている粒子は測定しない。
- [2] 輪郭がはっきりしており、孤立して存在している粒子は測定する。
- [3] 平均的な粒子形状から外れている場合でも、独立しており単独粒子として測定が可能な粒子は測定する。
- [4] 粒子同士に重なりがあるが、両者の境界が明瞭で、粒子全体の形状も判断可能な粒子は、それぞれの粒子を単独粒子として測定する。
- [5] 重なり合っている粒子で、境界がはっきりせず、粒子の全形も判らない粒子は、粒子の形状が判断できないものとして測定しない。

以上の基準で選定された粒子の粒子径の個数平均値を算出し、置換型 ϵ 酸

化鉄磁性粒子粉のTEM観察による平均粒子径とした。

[0028] [電波吸収特性測定]

置換型 ϵ 酸化鉄粉体1.2gを28MPa(20kN)で加圧成形して直径13mm、厚さ3mmの圧粉体を得た。得られた圧粉体に対して、テラヘルツ波時間領域分光法にて透過減衰量測定を行った。具体的には、アドバンテスト社製のテラヘルツ分光システムTAS7400SLを用い、圧粉体をサンプルホルダーに置いた場合とブランクの場合との測定をおこなった。測定条件は以下の通りとした。

- ・サンプルホルダー径： ϕ 10mm
- ・Measurement Mode：Transmission
- ・Frequency Resolution：1.9GHz
- ・Vertical Axis：Absorbance
- ・Horizontal Axis：Frequency [THz]
- ・Cumulated Number (Sample)：2048
- ・Cumulated Number (Background)：2048

観測されたサンプルの信号波形およびブランクの参照波形を2112psまで拡張してフーリエ変換し、得られたフーリエスペクトル(各々、 S_{ref} 、 S_{sig} とする。)の比(S_{sig}/S_{ref})を求め、サンプルホルダーに置かれた圧粉体の透過減衰量を算定した。

実施例

[0029] [実施例1]

5L反応槽にて、純水3813.21gに、純度99%硝酸第二鉄9水和物(III)283.26g、Ga濃度11.55mass%の硝酸Ga(III)溶液56.36g、純度97%硝酸コバルト(II)6水和物6.25g、Ti濃度15.1mass%の硫酸チタン(IV)6.61gを大気雰囲気中、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら溶解し、原料溶液とした(手順1)。この原料溶液のpHは約1であった。この原料溶液中の金属イオンのモル比は、 $Fe:Ga:Co:Ti=1.677:0.223:0.050:0.050$ であ

る。なお、試薬名の後の括弧内のローマ数字は、金属元素の価数を表している。

大気雰囲気中、この原料溶液を20℃の条件下で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら、22.30mass%のアンモニア水溶液294.85gを90minかけて添加した（手順2）。

60min後に、アンモニア水溶液を添加中の反応液のpHが4.0になった段階で、加水分解基をもつシリコン化合物として純度95.0mass%のテトラエトキシシラン（TEOS）519.22gを並行して添加開始し、30minかけて滴下した。アンモニア水溶液を全て添加した後、20hそのまま攪拌し続け、シリコン化合物の化学反応生成物で置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿物を被覆した（手順3）。アンモニア水溶液の添加終了時点の反応液のpH、および前記20hの攪拌をしている間を通じての反応液のpHはいずれも8.8であった。なお、この条件下では、pH2.0以上7.0以下の分散液に添加したテトラエトキシシランに含まれるSi元素の量と、原料溶液中に含まれる鉄、ガリウム、コバルト、チタンイオンの量とのモル比、 $S1 / (F + M)$ は0.34であり、分散液に滴下するテトラエトキシシランに含まれるSi元素の全量と、原料溶液中に含まれる鉄、ガリウム、コバルト、チタンイオンの量とのモル比 $S2 / (F + M)$ は2.84である。

手順3で得られたスラリーを濾過し、得られたシリコン化合物の化学反応生成物で被覆した置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿物の水分をできるだけ切ってから純水中に再度分散させ、リパルプ洗浄した。洗浄後のスラリーを再度濾過し、得られたケーキを大気中110℃で乾燥した（手順4）。

手順4で得られた乾燥品を、箱型焼成炉を用い、大気中1090℃で4h加熱処理し、シリコン酸化物で被覆された鉄系酸化物磁性粉を得た（手順5）。なお、前記のシリコン化合物の化学反応生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、脱水して酸化物に変化する。

本実施例の原料溶液の仕込み条件等の製造条件を、表1に示す。表1には他の実施例および比較例の製造条件も併せて示してある。

[0030] 手順5で得られた、シリコン化合物の化学反応生成物で被覆した置換元素を含むオキシ水酸化鉄の沈殿物に熱処理を施した熱処理粉を、17.58mass%NaOH水溶液中で約60℃、24時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物被覆の除去処理を行った（手順6）。次いで、遠心分離器を用いてスラリーの導電率が500mS/m以下になるまで洗浄し、メンブレンフィルターでろ過した後に乾燥し、得られた鉄系酸化物磁性粉の組成の化学分析、XRD測定および磁気特性の測定等に供した。それらの測定結果を表2に示す。表2には他の実施例および比較例で得られた置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の物性値も併せて示してある。

当該実施例1に係る置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉についてXRD測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ1.3%であった。この値は後述するアンモニア溶液添加後pH8.9になった後に中間の熟成工程を設け、その後pH8.9の状態にてTEOSを添加した比較例1により得られた置換型 ϵ 酸化鉄粉体についてのそれよりも優れたものである。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表2に併せて示す。

[0031] [実施例2]

実施例2として、アンモニア水溶液の添加時の温度を30℃、アンモニア水溶液の添加時間を30min、TEOSの添加開始pHを6.0、TEOSの添加速度をアンモニア水溶液添加中は5.88g/min、アンモニア水溶液添加終了後は22.47g/minとした以外は実施例1と同様の手順で、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。なお、アンモニア水溶液の添加終了時点のpHは8.9であり、TEOSの添加終了時点の反応液pH、および前記20hの攪拌をしている間を通じての反応液のpHはいずれも8.8であった。当該実施例2に係る置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉についてXRD測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ3.0%であった。この値は後述するアンモニア溶液添加後pH8.9になった後に熟成工程を30min間設け、その後pH8.9の状態にてTEOSを添加した比較例3により得られた置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉についてのそれよりも優れたものである。また組成の化学分析お

よび磁気特性の評価を行った。測定結果を表 2 に併せて示す。

[0032] [比較例 1]

比較例 1 として、アンモニア水溶液を添加して pH が 8.9 になった時点で T E O S を添加し、その後に熟成工程を設けた以外は実施例 1 と同様の手順で置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。なお、アンモニア添加終了時点の pH は 8.9 であり、T E O S 添加終了時点の反応液 pH、および前記 20 h の攪拌をしている間を通じての反応液の pH はいずれも 8.8 であった。当該比較例 1 に係る置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉について X R D 測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ 3.6 % と実施例 1 ~ 6 と比較して高い値であった。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表 2 に併せて示す。

[0033] [比較例 2]

比較例 2 として、アンモニア水溶液の添加時の温度を 25℃、アンモニア水溶液の添加時間を 60 min、アンモニア水溶液添加後、分散液の pH が 8.9 になった後に中間の熟成工程を 30 min 間設け、その後 pH 8.9 の状態で T E O S を添加した以外は実施例 1 と同様の手順で置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。なお、T E O S 添加終了時点の反応液 pH、および前記 20 h の攪拌をしている間の反応液の pH はいずれも 8.8 であった当該比較例 2 に係る置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉について X R D 測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ 7.4 % と実施例 1 ~ 6 と比較して高い値であった。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表 2 に併せて示す。

[0034] [比較例 3]

比較例 3 として、アンモニア水溶液を添加して pH が 8.9 になった後に熟成工程を設け、その後 pH 8.9 の状態で T E O S を添加した以外は実施例 2 と同様の手順で置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。なお、T E O S 添加終了時点の反応液 pH、および前記 20 h の攪拌をしている間の反応液の pH はいずれも 8.8 であった。当該比較例 3 に係る置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉につ

いてXRD測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ5.4%と実施例1～6と比較して高い値であった。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表2に併せて示す。

以上の結果から、中和処理を連続的に行った場合、TEOSの添加開始時期をpH2.0以上7.0以下とする効果は明らかである。また、実施例2の結果が示すように、本発明の製造方法の場合、中和処理を常温より高い30℃で行った場合でも、 α 相の含有率の低い置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉が得られる。

[0035] [実施例3]

実施例3として、アンモニア水溶液をpH4.0になるまで添加（第一の中和工程）した後にアンモニア水溶液の添加を止め、中間の熟成工程を設けず、直ちにTEOSの添加を開始し、TEOS添加終了後に残りのアンモニア水溶液を添加（第二の中和工程）した以外は実施例1と同様の手順で、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。なお、第二の中和工程終了時点の反応液pH、および前記20hの攪拌をしている間の反応液のpHはいずれも8.8であった。当該実施例3に係る置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉についてXRD測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ0%であった。この値は後述する、アンモニア水溶液をpH4.0または6.0になるまで添加（第一の中和工程）した後にアンモニア溶液の添加を止め、中間の熟成工程30minを設け、その後TEOS添加開始するが、TEOS添加終了後に第二中和工程を設けなかった比較例4および5により得られた置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉についてのそれらの値よりも優れたものである。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表2に併せて示す。

[0036] [実施例4]

1L反応槽にて、純水737.71gに、Fe濃度11.65mass%の硫酸第二鉄(III)溶液104.81g、Ga濃度11.55mass%の硝酸Ga(III)溶液14.32g、純度97%硝酸コバルト(II)6水和物1.91g、Ti濃度15.1mass%の硫酸チタン(IV)2.02gを大気雰囲気

気中、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら溶解した（手順１）。この溶解液のpHは約１であった。この仕込み溶液中の金属イオンのモル比は、 $Fe : Ga : Co : Ti = 1.714 : 0.186 : 0.050 : 0.050$ である。

大気雰囲気中、この仕込み溶解液を30℃の条件下で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら、22.30mass%のアンモニア水溶液15.00gを1.9minで添加（第一の中和工程）し、滴下終了後に30min間攪拌を続けて生成した沈殿物の熟成を行った（中間の熟成工程）。その際、沈殿物を含むスラリーのpHは2.0であった（手順２）。

手順２で得られたスラリーを攪拌しながら、大気中30℃で、純度95.0mass%のテトラエトキシシラン（TEOS）158.88gを10minかけて滴下した。TEOS添加終了後に22.30mass%のアンモニア溶液62.77gを8.1minで添加（第二の中和工程）した。第二中和工程後のpHは8.8であった。その後20hそのまま攪拌し続け、シリコン化合物の化学反応生成物で沈殿物を被覆した（手順３）。前記20hの攪拌をしている間の反応液のpHは8.8であった。なお、この条件下では、pH2.0以上7.0以下の分散液に添加したテトラエトキシシランに含まれるSi元素の量と、原料溶液中に含まれる鉄、ガリウム、コバルト、チタンイオンの量とのモル比、 $S1 / (F + M)$ は2.84であり、分散液に滴下するテトラエトキシシランに含まれるSi元素の全量と、原料溶液中に含まれる鉄、ガリウム、コバルト、チタンイオンの量とのモル比 $S2 / (F + M)$ も2.84である。

その後は実施例１と同様の手順で置換型ε酸化鉄磁性粒子粉を得た。当該実施例４に係る置換型ε酸化鉄粉体についてXRD測定を行い、α相の含有率を求めたところ0%であった。この値は後述する比較例４および５により得られた置換型ε酸化磁性粒子粉についてのそれらよりも優れたものである。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表２に併せて示す。

[0037] [実施例 5]

実施例 5 として、第一中和工程に用いるアンモニア水溶液の添加量および添加時間を 51.00 g および 6.5 min、第一の中和工程後の pH を 3.0、第二の中和工程に用いるアンモニア溶液の添加量および添加時間を 27.24 g および 3.5 min とした以外は実施例 4 と同様の手順で、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。なお、第二の中和工程終了時点の反応液 pH、および前記 20 h の攪拌をしている間の反応液の pH はいずれも 8.8 であった。当該実施例 5 に係る置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉について XRD 測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ 0% であった。この値は後述する比較例 4 および 5 により得られた置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子についてのそれらよりも優れたものである。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表 2 に併せて示す。

[0038] [実施例 6]

実施例 6 として、第一中和工程に用いるアンモニア水溶液の添加量および添加時間を 53.00 g および 6.8 min、第一の中和工程後の pH を 4.0、第二の中和工程に用いるアンモニア溶液の添加量および添加時間を 24.78 g および 3.2 min とした以外は実施例 4 と同様の手順で、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。なお、第二の中和工程後の反応液 pH、および前記 20 h の攪拌をしている間の反応液の pH は 8.8 であった。当該実施例 5 に係る置換型 ϵ 酸化鉄粉体について XRD 測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ 0% であった。この値は後述する比較例 4 および 5 により得られた置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉についてのそれらよりも優れたものである。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表 1 に併せて示す。

[0039] [実施例 7]

1 L 反応槽にて、純水 746.26 g に、Fe 濃度 11.65 mass% の硫酸第二鉄 (III) 溶液 102.73 g、純度 98% 硝酸アルミニウム (III) 9 水和物 10.74 g、純度 97% 硝酸コバルト (II) 6 水和物 1.91 g、Ti 濃度 15.1 mass% の硫酸チタン (IV) 2.02 g を大気雰囲気中、

攪拌羽根により機械的に攪拌しながら溶解した（手順１）。この溶解液のpHは約1であった。この仕込み溶液中の金属イオンのモル比は、 $Fe : Al : Co : Ti = 1.680 : 0.220 : 0.050 : 0.050$ である。

大気雰囲気中、この仕込み溶解液を30℃の条件下で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら、22.30 mass %のアンモニア水溶液51.59 gを60 minで添加（第一の中和工程）し、滴下終了後に10 min間攪拌を続けて生成した沈殿物の熟成を行った（中間の熟成工程）。その際、沈殿物を含むスラリーのpHは3.0であった（手順２）。

手順２で得られたスラリーを攪拌しながら、大気中30℃で、純度95.0 mass %のテトラエトキシシラン（TEOS）158.88 gを5 minかけて滴下した。TEOS添加終了後に22.30 mass %のアンモニア溶液27.09 gを14 minで添加（第二の中和工程）した。第二中和工程後のpHは8.8であった。その後20 hそのまま攪拌し続け、シリコン化合物の化学反応生成物で沈殿物を被覆した（手順３）。前記20 hの攪拌をしている間の反応液のpHは8.8であった。なお、この条件下では、pH 2.0以上7.0以下の分散液に添加したテトラエトキシシランに含まれるSi元素の量と、原料溶液中に含まれる鉄、アルミニウム、コバルト、チタンイオンの量とのモル比、 $S1 / (F + M)$ は2.84であり、分散液に滴下するテトラエトキシシランに含まれるSi元素の全量と、原料溶液中に含まれる鉄、アルミニウム、コバルト、チタンイオンの量とのモル比 $S2 / (F + M)$ は2.84である。

その後は実施例１と同様の手順で置換型ε酸化鉄磁性粒子粉を得た。当該実施例７に係る置換型ε酸化鉄粉体についてXRD測定を行い、α相の含有率を求めたところ0%であった。この値は後述する比較例４および５により得られた置換型ε酸化磁性粒子粉についてのそれらよりも優れたものである。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表２に併せて示す。

得られた置換型ε酸化鉄磁性粒子粉につき、上述した方法により電波吸収

特性を測定した。その結果、周波数が50GHzから100GHzまでの範囲での圧粉体の最大吸収周波数は80.1GHz、単位厚みあたりの透過減衰量は4.1dB/mmであった。

[0040] [比較例4]

比較例4として、第二の中和工程を実施しない以外は実施例6と同様の手順で、置換型 ϵ 酸化鉄粉体を得た。なお、TEOS添加終了時点での反応液のpH、および前記20hの攪拌をしている間の反応液のpHは4.0であった。当該比較例4に係る置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉についてXRD測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ87.5%と、実施例1～7と比較して高い値であった。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表2に併せて示す。

[0041] [比較例5]

比較例5として、第一の中和工程に用いるアンモニア水溶液の添加量および添加時間を57.00gおよび7.3min、第一の中和工程終了時のpHを6.0とした以外は比較例4と同様の手順で、置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。なお、TEOS添加終了時点での反応液のpH、および前記20hの攪拌をしている間の反応液のpHは6.0であった。当該比較例5に係る置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉についてXRD測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ36.9%と、実施例1～7と比較して高い値であった。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表2に併せて示す。

以上の結果から、第二の中和工程を設けないと、 α 相の含有率の低い置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉が得られないことが判る。また、出発物質の鉄原料として硝酸塩および硫酸塩の何れを用いても、ほぼ同じ結果が得られている。

[0042] [実施例8]

中間の熟成工程における攪拌時間を10minとし、テトラエトキシシラン（TEOS）を5minかけて添加した以外は、実施例5と同様の手順により置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。なお、TEOS添加終了時点での反応液のpHは3.0であり、前記20hの攪拌をしている間の反応液のpHは

8.6であった。

得られた置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉の α 相の含有率は0%であり、上述した方法により電波吸収特性を測定した。その結果、周波数が50GHzから100GHzまでの範囲での圧粉体の最大吸収周波数は67.2GHz、単位厚みあたりの透過減衰量は4.6dB/mmであった。

[0043] [比較例6]

5L反応槽にて、純水3688.56gに、Fe濃度11.58mass%の硫酸第二鉄(III)溶液527.22g、Ga濃度11.55mass%の硝酸Ga(III)溶液71.61g、純度97%硝酸コバルト(II)6水和物9.57g、Ti濃度15.1mass%の硫酸チタン(IV)10.11gを大気雰囲気中、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら溶解した(手順1)。この溶解液のpHは約1であった。この仕込み溶液中の金属イオンのモル比は、 $Fe : Ga : Co : Ti = 1.714 : 0.186 : 0.050 : 0.050$ である。

大気雰囲気中、この仕込み溶解液を30℃の条件下で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら、22.30mass%のアンモニア水溶液388.91gを10minで添加(第一の中和工程)し、滴下終了後に30min間攪拌を続けて生成した沈殿物の熟成を行った(中間の熟成工程)。その際、沈殿物を含むスラリーのpHは8.6であった(手順2)。

手順2で得られたスラリーを攪拌しながら、大気中30℃で、純度95.0mass%のテトラエトキシシラン(TEOS)794.40gを10minかけて滴下した。その後20hそのまま攪拌し続け、シリコン化合物の化学反応生成物で沈殿物を被覆した(手順3)。前記20hの攪拌をしている間の反応液のpHは8.6であった。なお、この条件下では、pH2.0以上7.0以下の分散液に添加したテトラエトキシシランに含まれるSi元素の量と、原料溶液中に含まれる鉄、ガリウム、コバルト、チタンイオンの量とのモル比、 $S1 / (F + M)$ は0であり、分散液に滴下するテトラエトキシシランに含まれるSi元素の全量と、原料溶液中に含まれる鉄、ガリウム、コ

バルト、チタンイオンの量とのモル比 $S_2 / (F + M)$ は 2.84 である。

その後は実施例 1 と同様の手順で置換型 ϵ 酸化鉄磁性粒子粉を得た。当該比較例 6 に係る置換型 ϵ 酸化鉄粉体について XRD 測定を行い、 α 相の含有率を求めたところ 4.9 % と、実施例 8 と比較して高い値であった。また組成の化学分析、磁気特性および電波吸収特性の評価を行った。測定結果を表 2 に併せて示す。

[0044] [実施例 9]

硫酸第二鉄 (III) 溶液 101.50 g、および硝酸アルミニウム (III) 9 水和物 11.7 g を使用した以外は実施例 7 と同様の手順により、置換型 ϵ 酸化鉄粉体を得た。なお、TEOS 添加終了時点での反応液の pH は 3.0 であり、前記 20 h の攪拌をしている間の反応液の pH は 8.6 であった。この仕込み溶液中の金属イオンのモル比は、 $Fe : Al : Co : Ti = 1.660 : 0.240 : 0.050 : 0.050$ である。組成の化学分析、磁気特性および電波吸収特性の評価を行った。測定結果を表 2 に併せて示す。

[0045] [比較例 7]

1 L 反応槽にて、純水 746.36 g に、Fe 濃度 11.65 mass % の硫酸第二鉄 (III) 溶液 101.51 g、純度 98 % 硝酸 Al (III) 9 水和物 11.72 g、純度 97 % 硝酸コバルト (II) 6 水和物 1.91 g、Ti 濃度 15.1 mass % の硫酸チタン (IV) 2.12 g を大気雰囲気中、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら溶解した (手順 1)。この溶解液の pH は約 1 であった。この仕込み溶液中の金属イオンのモル比は、 $Fe : Al : Co : Ti = 1.660 : 0.240 : 0.050 : 0.050$ である。

大気雰囲気中、この仕込み溶解液を 30 °C の条件下で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら、22.30 mass % のアンモニア水溶液 78.68 g を 10 min で添加 (第一の中和工程) し、滴下終了後に 30 min 間攪拌を続けて生成した沈殿物の熟成を行った (中間の熟成工程)。その際、沈殿物を含むスラリーの pH は 8.6 であった (手順 2)。

手順 2 で得られたスラリーを攪拌しながら、大気中 30 °C で、純度 95.0

mass %のテトラエトキシシラン (TEOS) 158.88 gを10 min かけて滴下した。その後20 hそのまま攪拌し続け、シリコン化合物の化学反応生成物で沈殿物を被覆した(手順3)。前記20 hの攪拌をしている間の反応液のpHは8.6であった。なお、この条件下では、pH 2.0以上7.0以下の分散液に添加したテトラエトキシシランに含まれるSi元素の量と、原料溶液中に含まれる鉄、ガリウム、コバルト、チタンイオンの量とのモル比、 $S1 / (F + M)$ は0であり、分散液に滴下するテトラエトキシシランに含まれるSi元素の全量と、原料溶液中に含まれる鉄、ガリウム、コバルト、チタンイオンの量とのモル比 $S2 / (F + M)$ は2.84である。

その後は実施例1と同様の手順で置換型ε酸化鉄磁性粒子粉を得た。当該比較例7に係る置換型ε酸化鉄粉体についてXRD測定を行い、α相の含有率を求めたところ8.7%と、追加実施例2と比較して高い値であった。また化学分析、磁気特性および電波吸収特性の評価を行った。測定結果を表2に併せて示す。

[0046] [比較例8]

本比較例は、実施例7の組成比の従来製法に対応する実験例である。

添加する金属塩の量をFe濃度11.65 mass %の硫酸第二鉄(III)溶液102.73 g、純度98%硝酸Al(III)9水和物10.74 gとした以外は追加比較例2と同様の手順で、置換型ε酸化鉄磁性粒子粉を得た。

なお、TEOS添加終了時点の反応液pH、および前記20 hの攪拌をしている間の反応液のpHはいずれも8.6であった。当該比較例に係る置換型ε酸化鉄磁性粒子粉についてXRD測定を行い、α相の含有率を求めたところ8.1%と実施例7と比較して高い値であった。また組成の化学分析および磁気特性の評価を行った。測定結果を表2に併せて示す。

[0047]

[表1]

表 1

	鉄イオン 供給源	仕込み組成 (mol比)					原料溶液		中間 熟成 (min)	TEOS添加			熟成 pH	S1/ (F+M)	S2/ (F+M)
		Fe	Ga	Al	Co	Ti	pH	温度 (°C)		開始時 pH	添加時間 (min)	終了時 pH			
実施例1	硝酸塩	1.677	0.223	-	0.050	0.050	1.25	20	-	4.0	30	8.8	8.8	0.34	2.84
実施例2	硝酸塩	1.677	0.223	-	0.050	0.050	1.25	30	-	6.0	30	8.8	8.8	0.018	2.84
比較例1	硝酸塩	1.677	0.223	-	0.050	0.050	1.25	20	30	8.9	30	8.8	8.8	0	2.84
比較例2	硝酸塩	1.677	0.223	-	0.050	0.050	1.25	25	30	8.9	30	8.8	8.8	0	2.84
比較例3	硝酸塩	1.677	0.223	-	0.050	0.050	1.25	30	30	8.9	30	8.8	8.8	0	2.84
実施例3	硝酸塩	1.714	0.223	-	0.050	0.050	1.25	20	-	4.0	30	4.0	8.8	2.84	2.84
実施例4	硫酸塩	1.714	0.186	-	0.050	0.050	1.15	30	30	2.0	10	2.0	8.8	2.84	2.84
実施例5	硫酸塩	1.714	0.186	-	0.050	0.050	1.15	30	30	3.0	10	3.0	8.8	2.84	2.84
実施例6	硫酸塩	1.714	0.186	-	0.050	0.050	1.15	30	30	4.0	10	4.0	8.8	2.84	2.84
実施例7	硫酸塩	1.680	-	0.220	0.050	0.050	1.15	30	10	3.0	5	3.0	8.8	2.84	2.84
比較例4	硫酸塩	1.714	0.186	-	0.050	0.050	1.15	30	30	4.0	10	4.0	4.0	2.84	2.84
比較例5	硫酸塩	1.714	0.186	-	0.050	0.050	1.15	30	30	6.0	10	6.0	6.0	2.84	2.84
実施例8	硫酸塩	1.714	0.186	-	0.050	0.050	1.15	30	10	3.0	5	3.0	8.6	2.84	2.84
比較例6	硫酸塩	1.714	0.186	-	0.050	0.050	1.15	30	30	8.6	10	8.6	8.6	0	2.84
実施例9	硫酸塩	1.660	-	0.240	0.050	0.050	1.15	30	10	3.0	5	3.0	8.6	2.84	2.84
比較例7	硫酸塩	1.660	-	0.240	0.050	0.050	1.15	30	30	8.6	10	8.6	8.6	0	2.84
比較例8	硫酸塩	1.680	-	0.220	0.050	0.050	1.15	30	30	8.6	10	8.6	8.6	0	2.84

[0048] [表2]

表2

	組成 (mol比)						Me/ (Fe+Me)	α 相 含有率 (%)	BET 比表面積 (m^2/g)	磁気特性		平均 粒径 (nm)	電波吸収特性	
	Fe	Ga	Al	Co	Ti					Hc (kA/m)	σ_s (Am^2/kg)		最大吸収周波数 (GHz)	透過減衰量 (dB/mm)
実施例1	1.693	0.205	-	0.051	0.051		0.153	1.3	49.0	357	17.3	23.8		
実施例2	1.689	0.210	-	0.050	0.050		0.155	3.0	51.0	356	17.3	24.4		
比較例1	1.699	0.205	-	0.048	0.047		0.150	3.6	55.2	367	16.9	21.6		
比較例2	1.696	0.204	-	0.050	0.050		0.152	7.4	51.4	357	17.0	23.6		
比較例3	1.696	0.203	-	0.051	0.050		0.152	5.4	59.5	354	16.6	20.9		
実施例3	1.691	0.207	-	0.051	0.051		0.155	0	51.2	365	17.6	22.5		
実施例4	1.719	0.171	-	0.061	0.049		0.141	0	48.4	366	17.5	19.8		
実施例5	1.715	0.171	-	0.061	0.049		0.142	0	54.9	338	17.3	18.7		
実施例6	1.715	0.172	-	0.060	0.052		0.142	0	52.3	352	17.4	25.1		
実施例7	1.689	-	0.204	0.047	0.060		0.155	0	47.9	411	15.5	25.5	80.1	4.1
比較例4	1.765	0.168	-	0.064	0.003		0.117	87.5	25.2	416	2.3	24.8		
比較例5	1.765	0.172	-	0.061	0.003		0.118	36.9	29.6	730	7.4	26.5		
実施例8	1.715	0.173	-	0.060	0.053		0.143	0	49.3	352	17.1	21.7	67.2	4.6
比較例6	1.726	0.165	-	0.059	0.050		0.137	4.9	50.8	355	17.0	21.1	76.3	3.3
実施例9	1.680	-	0.209	0.060	0.051		0.160	0	48.3	378	15.7	23.4	75.8	3.9
比較例7	1.670	-	0.216	0.061	0.053		0.165	8.7	46.4	339	14.4	24.6	76.8	2.4
比較例8	1.692	-	0.195	0.061	0.052		0.154	8.1	50.5	359	14.5	22.9	79.6	2.7

請求の範囲

- [請求項1] ε - Fe_2O_3 のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した ε タイプの鉄系酸化物を主として含む置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉であって、前記置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉に含まれるFeのモル数をFe、Feサイトを置換した全金属元素のモル数をMeとしたとき、 $\text{Me} / (\text{Fe} + \text{Me})$ で定義される他の金属元素によるFeの置換量が0.08以上0.17以下であり、かつ、X線回折法により測定される α タイプの鉄系酸化物の含有率が3%以下である、置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉。
- [請求項2] 前記のFeサイトを一部置換する他の金属元素がCo、Tiならびに、GaおよびAlから選ばれる1種以上である、請求項1に記載の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉からなる圧粉体。
- [請求項4] 請求項1または2に記載の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉が樹脂またはゴムに分散されてなる電波吸収体。
- [請求項5] 原料溶液として3価の鉄イオンと前記Feサイトを一部置換する金属のイオンを含む酸性の水溶液を用い、前記の原料溶液にアルカリを添加してpH8.0以上10.0以下まで中和し、置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混合物を含む分散液を得る中和工程と、
前記の置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混合物を含む前記の分散液に、加水分解基を持つシリコン化合物を添加するシリコン化合物添加工程と、
前記の置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混合物と前記のシリコン化合物を含む分散液を、pH8.0以上10.0以下で保持し、置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄もしくはオキシ水酸化鉄と置換金属元素の水酸化物の混

合物に前記シリコン化合物の化学反応生成物を被覆する熟成工程と、を含む、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した ε タイプの鉄系酸化物を主として含む置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法であって、

前記の加水分解基を持つシリコン化合物の添加を、前記の中和工程において分散液のpHが2.0以上7.0以下になった時点で開始し、

pH 2.0以上7.0以下の分散液に添加する前記のシリコン化合物のモル数をS1、原料溶液中に含まれるFeイオンのモル数をF、置換金属元素イオンの全モル数をMとしたとき、 $S1 / (F + M)$ が0.01以上10.0以下であり、かつ、

前記のシリコン化合物の全添加モル数をS2としたとき、 $S2 / (F + M)$ が0.50以上10.0以下である、置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法。

[請求項6] 前記の中和工程におけるアルカリ添加と、前記のシリコン化合物添加工程におけるシリコン化合物の添加を、いずれも連続的に行う、請求項5に記載の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法。

[請求項7] 前記の中和工程におけるアルカリ添加を連続的に、前記のシリコン化合物添加工程におけるシリコン化合物の添加を間歇的に行う、請求項5に記載の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法。

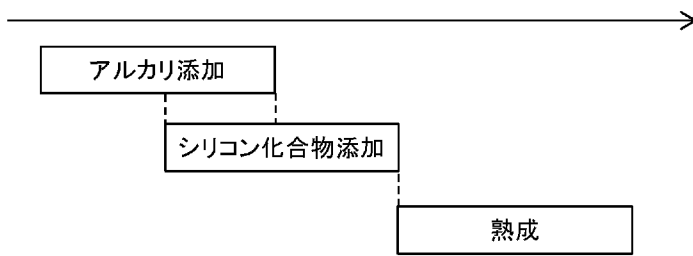
[請求項8] 前記の中和工程におけるアルカリ添加と、前記のシリコン化合物添加工程におけるシリコン化合物の添加を、いずれも間歇的に行う、請求項5に記載の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法。

[請求項9] 前記の中和工程におけるアルカリ添加を間歇的に、前記のシリコン化合物添加工程におけるシリコン化合物の添加を連続的に行う、請求項5に記載の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法。

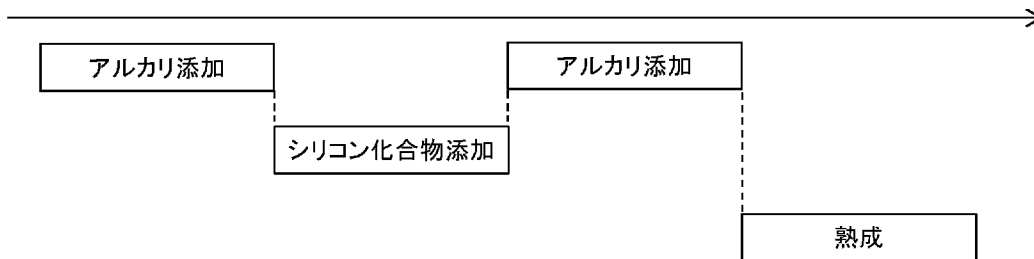
[請求項10] 前記のFeサイトを一部置換する他の金属元素がCo、Tiならびに、GaおよびAlから選ばれる1種以上である、請求項3に記載の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉の製造方法。

[請求項11] 請求項1～3のいずれか一項に記載の置換型 ε 酸化鉄磁性粒子粉を
圧縮成形して圧粉体を得る、圧粉体の製造方法。

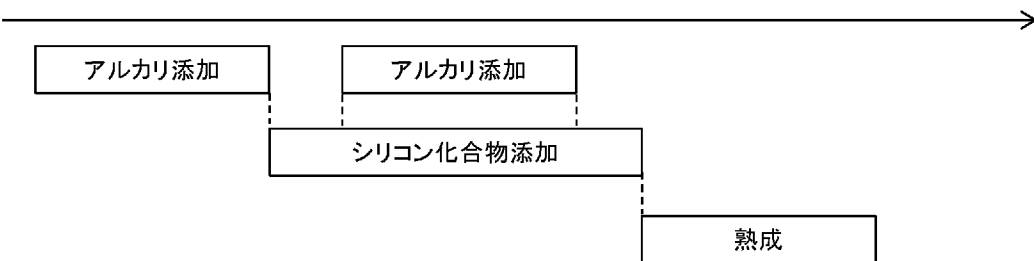
[図1]



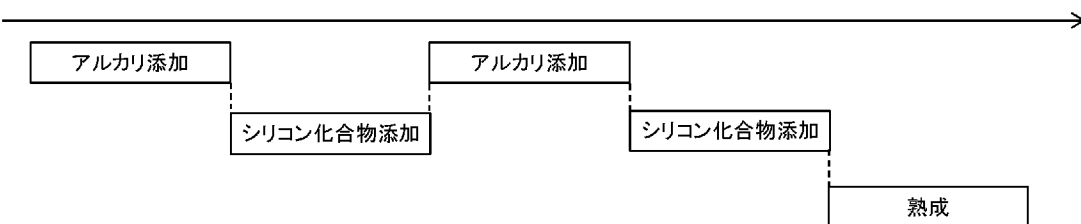
[図2]



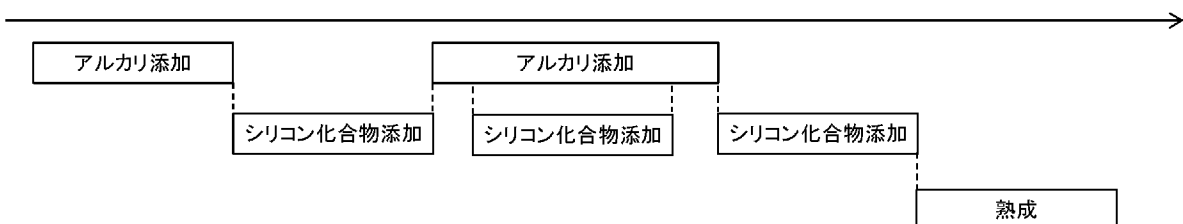
[図3]



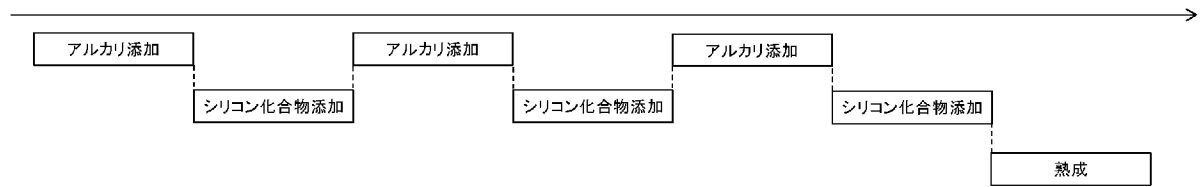
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F 1/11(2006.01)i; B82Y 25/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; C01G 49/00(2006.01)i; C01G 51/00(2006.01)i; G11B 5/706(2006.01)i; G11B 5/842(2006.01)i; H01F 1/113(2006.01)i

FI: H01F1/11; B82Y25/00; B82Y40/00; C01G49/00 A; C01G51/00 B; G11B5/706; G11B5/842 Z; H01F1/113

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; B82Y25/00; B82Y40/00; C01G49/00; C01G51/00; G11B5/706; G11B5/842; H01F1/113

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 A	JP 2019-3970 A (FUJIFILM CORPORATION) 10.01.2019 (2019-01-10) paragraphs [0052], [0126]-[0128]	1-4, 11 5-10
A	JP 2018-92691 A (FUJIFILM CORPORATION) 14.06.2018 (2018-06-14) paragraphs [0027]-[0035], [0044]-[0047], fig. 1	1-11
A	JP 2016-130208 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 21.07.2016 (2016-07-21) paragraphs [0008], [0017]-[0057], [0067]-[0075]	1-11

☒ 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
18 May 2020 (18.05.2020)

Date of mailing of the international search report
02 June 2020 (02.06.2020)

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

International application No.

PCT/JP2020/008278

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	砥綿篤哉, シリカセロゲル中での ϵ -Fe ₂ O ₃ の合成条件が粒子特性へ及ぼす影響, 粉体工学会誌, 2017, vol. 54, no. 9, pp. 569-575, ISSN 0386-6157, entire text, (TOWATA, Atsuya, "Influence of ϵ -Fe ₂ O ₃ Synthesis Conditions on Particle Properties in Silica Xerogels", Journal of the Society of Powder Technology, Japan)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/008278

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-3970 A	10 Jan. 2019	US 2018/0358045 A1 paragraphs [0108]- [0113], [0284]-[0299]	
JP 2018-92691 A	14 Jun. 2018	US 2018/0151277 A1 paragraphs [0041]- [0056], [0066]- [0082], table 1	
JP 2016-130208 A	21 Jul. 2016	US 2018/0005737 A1 paragraphs [0010], [0040]-[0100], [0112]-[0124] WO 2016/111224 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01F 1/11(2006.01)i; B82Y 25/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; C01G 49/00(2006.01)i; C01G 51/00(2006.01)i; G11B 5/706(2006.01)i; G11B 5/842(2006.01)i; H01F 1/113(2006.01)i FI: H01F1/11; B82Y25/00; B82Y40/00; C01G49/00 A; C01G51/00 B; G11B5/706; G11B5/842 Z; H01F1/113		
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）） H01F1/11; B82Y25/00; B82Y40/00; C01G49/00; C01G51/00; G11B5/706; G11B5/842; H01F1/113 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2019-3970 A（富士フイルム株式会社）10.01.2019（2019-01-10） 段落[0052], [0126]-[0128]	1-4, 11
A		5-10
A	JP 2018-92691 A（富士フイルム株式会社）14.06.2018（2018-06-14） 段落[0027]-[0035], [0044]-[0047], 表1	1-11
A	JP 2016-130208 A（DOWAエレクトロニクス株式会社）21.07.2016（2016-07-21） 段落[0008], [0017]-[0057], [0067]-[0075]	1-11
A	砥綿篤哉, シリカキセロゲル中での ϵ -Fe2O3の合成条件が粒子特性へ及ぼす影響, 粉体工学会誌, 2017, Vol.54 No.9, pp.569-575, ISSN 0386-6157 全文	1-11
☐ 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 “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 18.05.2020		国際調査報告の発送日 02.06.2020
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） 久保田 昌晴 5D 4230 電話番号 03-3581-1101 内線 3551

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/JP2020/008278

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-3970	A	10.01.2019	US 2018/0358045 A1 段落[0108]-[0113], [0284]- [0299]	
JP	2018-92691	A	14.06.2018	US 2018/0151277 A1 段落[0041]-[0056], [0066]- [0082], 表1	
JP	2016-130208	A	21.07.2016	US 2018/0005737 A1 段落[0010], [0040]-[0100], [0112]-[0124] WO 2016/111224 A1	