

(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
2016年12月15日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/199937 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 49/00 (2006.01) H01F 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067554
- (22) 国際出願日: 2016年6月13日(13.06.2016)
- (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 2015-119680 2015年6月12日(12.06.2015) JP
特願 2016-116784 2016年6月13日(13.06.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人 東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). DOWA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1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大越 慎一 (OHKOSHI Shin-ichi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 岡 俊介 (OKA Syunsuke); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 生井 飛鳥 (NAMAI Asuka); 〒1138654 東京都文京区

本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 正田 憲司 (MASADA Kenji); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目1番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

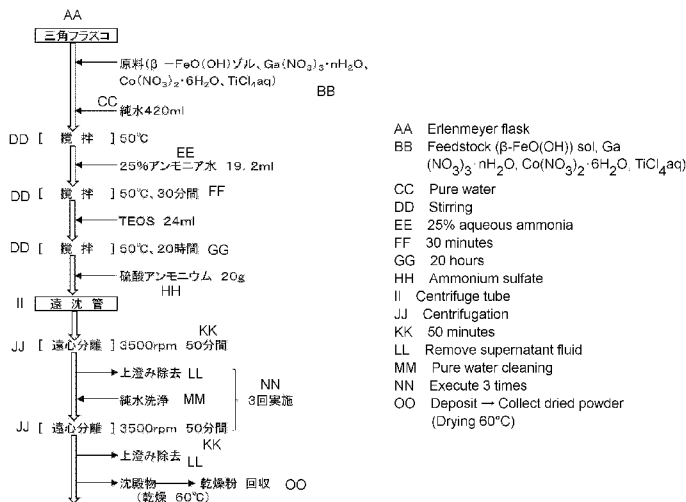
- (74) 代理人: 阿仁屋 節雄, 外 (ANIYA Setuo et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目6番1号 21東和ビル3F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: EPSILON IRON OXIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, MAGNETIC PAINT, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: イプシロン酸化鉄とその製造方法、磁性塗料および磁気記録媒体

[図1]



(57) Abstract: Provided are: epsilon iron oxide which has an average particle size of 10 to 18 nm, in which a part of an iron element is substituted with a substitution element, and which has a coercive force of 14 kOe or less, the coefficient of variation of the particle size being 40% or less; and a method for producing the same. This method for producing the epsilon iron oxide includes: a step of applying metal which is the substitution element to iron oxide-hydroxide to obtain iron oxide-hydroxide to which the metal is applied; a step of coating the iron oxide-hydroxide to which the metal is applied with silicon oxide to obtain iron oxide-hydroxide coated with the silicon oxide; and a step of heat-treating the iron oxide-hydroxide coated with the silicon oxide under an oxidizing atmosphere. The method is characterized by producing an epsilon iron oxide in which a part of the iron element is substituted with the substitution element.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/199937 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

10~18 nmの平均粒径を有し、鉄元素の一部が置換元素で置換された、保磁力が14 kOe以下のイプシロン酸化鉄であって、当該粒径の変動係数が40%以下であるイプシロン酸化鉄と、その製造方法を提供する。酸化水酸化鉄へ置換元素である金属を被着させ、前記金属が被着した酸化水酸化鉄を得る工程と、前記金属が被着した酸化水酸化鉄を、シリコン酸化物でコーティングし、前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を得る工程と、前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を酸性雰囲気下で熱処理する工程とを有し、鉄元素の一部が前記置換元素で置換されたイプシロン酸化鉄を製造することを特徴とするイプシロン酸化鉄の製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

イプシロン酸化鉄とその製造方法、磁性塗料および磁気記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は、高密度磁気記録媒体、電波吸収体、等に適用されるイプシロン酸化鉄およびその製造方法、当該イプシロン酸化鉄を使用した磁性塗料および磁気記録媒体に関する。

背景技術

[0002] 磁気記録媒体において、記録の高密度化を達成するには、記録単位を小さくすることが必要である。また、当該磁気記録媒体が、保存および使用に際して曝されるような通常的环境下、例えば室温の条件下において、強磁性状態が維持されることも必要である。特に、熱に対する磁化の安定性は、磁気異方性定数と粒子体積とに比例すると考えられている。ここで磁気異方性定数は、当該磁気記録媒体の保磁力を高めることにより、高くすることができると考えられている。従って、粒子体積が小さく熱安定性の高い粒子を得るためには、保磁力の高い物質を磁性材料として用いることが有効であると考えられる。

[0003] 上述の考察に基づき、本発明者らは、ナノオーダーの粒子でありながら、室温条件下で20kOeという巨大な保磁力を発現する材料としてイプシロン酸化鉄を見出し、非特許文献1として公表した。また、当該イプシロン酸化鉄の鉄元素の一部を、鉄とは異なる金属元素で置換することで、保磁力を制御できうることを見だし、特許文献1～4として開示した。

[0004] 非特許文献1：Jian Jin, Shinichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto ADVANCED MATERIALS 2004, 16, No. 1 January 5 pp. 48-51

特許文献1：特願2006-096907号

特許文献2：特願2006-224954号

特許文献3：特願2006-234958号

特許文献4：特願2009-517830号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らが非特許文献1にて公表したイプシロン酸化鉄は、20kOeレベルの巨大な保磁力を有する物質である。ただし、このような巨大な保磁力を有する磁性粒子を磁気記録用途に使用するためには、より高レベルの飽和磁束密度を有する磁気ヘッドを使用して高い磁場を発生させ、情報を書き込むことが必要となる。しかし、現状ヘッド材料として知られているもので、そのような要求を満たす材料は皆無であるため、かような磁性粒子を磁気記録媒体用として適用することは困難であると考えられる。

[0006] ここで、本発明者らが特許文献1～3に開示したように、Feサイトの一部を異種の3価の金属で置換したイプシロン酸化鉄を用いれば、所望値に保磁力を低減させうることが考えられた。そして特許文献4に開示したように、イプシロン酸化鉄の保磁力の任意調整性を担保しながら、熱安定性を付与することも可能となった。

[0007] しかしながら本発明者らは、イプシロン酸化鉄を用いて記録の高密度化を達成するには、当該イプシロン酸化鉄の粒径を小さくして記録単位を小さくすることに加え、（例えば、印加磁場70kOeにおける）保磁力を14kOe以下とし、さらに、当該イプシロン酸化鉄の粒径をより均一にすることが肝要であることに想到した。

そこで、本発明の解決すべき技術的課題とは、10～18nmの平均粒径を有し、鉄元素の一部が置換元素で置換され保磁力が14kOe以下のイプシロン酸化鉄であって、当該粒径の変動係数が40%以下であるイプシロン酸化鉄とその製造方法、当該イプシロン酸化鉄を使用した磁性塗料および磁気記録媒体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上述の状況の下、本発明者らは研究を行った。そして、酸化水酸化鉄へ置換元素である金属化合物を被着させ、前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を得る工程と、前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を、シリコン酸化物でコーティングし、前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を得る工程と、前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を酸化性雰囲気下で熱処理する工程とを実施することにより、鉄元素の一部が置換元素で置換されたイプシロン酸化鉄であって、10～18nmの平均粒径を有し、当該粒径の変動係数が40%以下であるイプシロン酸化鉄を得ることが出来るとの知見を得て、本発明を完成した。

[0009] 即ち、上述の課題を解決するための第1の発明は、

酸化水酸化鉄へ置換元素である金属化合物を被着させ、前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を得る工程と、

前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を、シリコン酸化物でコーティングし、前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を得る工程と、

前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を酸化性雰囲気下で熱処理する工程とを有し、

鉄元素の一部が前記置換元素で置換されたイプシロン酸化鉄を製造することを特徴とするイプシロン酸化鉄の製造方法である。

第2の発明は、

第1の発明に記載のイプシロン酸化鉄の製造方法であって、

前記熱処理工程で得られた熱処理粉を、さらにアルカリ水溶液で処理して、イプシロン酸化鉄を製造することを特徴とするイプシロン酸化鉄の製造方法である。

第3の発明は、

前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を得る工程が、

前記酸化水酸化鉄の懸濁液へ、前記置換元素の金属塩を溶解させる工程と、

前記金属塩を溶解させた酸化水酸化鉄の懸濁液へ、アルカリ水溶液を添加して前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を得る工程とを、有することを特徴とする第1または第2の発明に記載のイプシロン酸化鉄の製造方法である。

第4の発明は、

第1から第3の発明のいずれかに記載のイプシロン酸化鉄の製造方法であって、前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を、シリコン酸化物でコーティングした後、乾燥させて前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を得ることを特徴とするイプシロン酸化鉄の製造方法である。

第5の発明は、

鉄元素の一部が置換元素で置換されたイプシロン酸化鉄であって、 $10\sim 18\text{ nm}$ の平均粒径を有し、当該粒径の変動係数が40%以下であることを特徴とするイプシロン酸化鉄である。

第6の発明は、

粒子体積(1)の値が 500 nm^3 以上であり、粒子体積(2)の値が 10000 nm^3 以下であることを特徴とする第5の発明に記載のイプシロン酸化鉄である。

但し、粒子体積(1)とは、第5の発明に記載のイプシロン酸化鉄の粒径分布の標準偏差を求め、当該イプシロン酸化鉄の平均粒子径の値から当該標準偏差の値を減じた値を当該イプシロン酸化鉄の粒子径の下限と考え、当該イプシロン酸化鉄粒子を球形近似して体積を求めた値である。粒子体積(2)とは、第5の発明に記載のイプシロン酸化鉄の粒径分布の標準偏差を求め、当該イプシロン酸化鉄の平均粒子径の値へ当該標準偏差の値を加えた値を当該イプシロン酸化鉄の粒子径の上限と考え、当該イプシロン酸化鉄粒子を球形近似して体積を求めた値である。

第7の発明は、

粒子体積(2)の値から粒子体積(1)の値を減じた値が、 5000 nm^3 以下であることを特徴とする第6の発明に記載のイプシロン酸化鉄である。

第8の発明は、

第4から第7の発明のいずれかに記載のイプシロン酸化鉄を使用したことを特徴とする磁性塗料である。

第9の発明は、

第4から第7の発明のいずれかに記載のイプシロン酸化鉄を使用したことを特徴とする磁気記録媒体である。

発明の効果

[0010] 本発明に係るイプシロン酸化鉄は、保磁力を14kOe以下とすることが出来、10～18nmの平均粒径を有し、当該粒径の変動係数が40%以下であることから、高密度記録用途の酸化鉄として適している。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例に係るイプシロン酸化鉄の製造フローの前半部（熱処理前）である。

[図2]実施例に係るイプシロン酸化鉄の製造における熱処理条件である。

[図3]実施例に係るイプシロン酸化鉄の製造フローの後半部（熱処理後）である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態について、イプシロン酸化鉄、置換元素、透過電子顕微鏡（TEM）観察、粒子体積分布、イプシロン酸化鉄の製造方法、磁性塗料の製造方法、磁気記録媒体の製造方法の順で説明する。

[0013] （イプシロン酸化鉄）

本発明に係るイプシロン酸化鉄は、鉄元素の一部が置換元素で置換されたイプシロン酸化鉄粉であって、10～18nmの平均粒径を有し、当該粒径の変動係数が40%以下であるイプシロン酸化鉄粉である（本発明において「イプシロン酸化鉄」と記載する場合がある。）。当該構成を有する本発明に係るイプシロン酸化鉄は、前記置換元素として、例えば所定量のGa、Al、Co、Ti等を単独、または、混合物として用いることで、（例えば、印加磁場70kOeにおける）保磁力を14kOe以下に制御可能である。

この結果、本発明に係るイプシロン酸化鉄は、高密度記録用の酸化鉄として最適なものとなる。

また、本発明に係るイプシロン酸化鉄を、磁気遮蔽膜等の異なる用途に用いる場合には、前記置換元素の種類・置換量を制御することで、求められる保磁力に設定することも可能である。

[0014] (置換元素)

前記置換元素としては、イプシロン酸化鉄の結晶構造を安定に保つため、2価の金属、4価の金属、3価の金属を用いることが好ましい。さらに、2価の金属としては、Co, Ni, Mn, Znから選択される1種以上の金属元素、4価の金属としてはTi、3価の金属としてはIn, Ga, Alから選択される1種以上の金属元素を、好ましい例として挙げる事が出来る。

[0015] 本発明に係るイプシロン酸化鉄を、上述の構成を満たすよう金属元素で置換することにより、当該磁性材料の有する保磁力を、元素添加量によって比較的簡便に制御できるようになる。この結果、当該磁性材料を、磁気記録に適用するならば公知公用の磁気記録用ヘッドでも使用できる水準にまで制御することが出来るようになる。

[0016] (透過電子顕微鏡 (TEM) 観察)

透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社、JEM2000EX)により、本発明に係るイプシロン酸化鉄試料粉末の100万倍の写真撮影し、当該写真からイプシロン酸化鉄の各粒子における最も長い径と、最も短い径とを測定し、その平均値を算出することにより粒子径を求めた。独立したイプシロン酸化鉄の各粒子の少なくとも100個以上について求めた粒子径の平均値を、試料粉末の平均粒子径とした。そして、当該粒子径のデータを統計処理し、標準偏差と変動係数とを算出した。

[0017] ここで、算出される粒子径の標準偏差が40%以下である場合には、粒子径のばらつきが小さく、ひいては保磁力分布のばらつきが小さくなるので好ましい。さらに、平均粒子径は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く、透過電子顕微鏡で観察される平均粒子径が18nm以下で

あることが好ましい。しかし、平均粒子径が小さくなり過ぎると、磁性粒子粉単位重量当たりの磁気特性が劣化することが懸念される。そこで、平均粒子径は10nm以上であることが好ましく、より好ましくは15nm以上である。

[0018] (粒子体積分布)

上述したイプシロン酸化鉄の保磁力を適切な値に制御するという観点から、置換元素としてはIn、Ga、Al、Co、Tiから選択される1種以上であることが好ましい。

しかしながら本発明者らの検討によると、これらの異種金属を置換元素としたイプシロン酸化鉄は、置換を行わないイプシロン酸化鉄と比較すると、粒度分布の不均一な粒子群が生成し易くなる。

[0019] ここで、本発明に係るイプシロン酸化鉄の粒径分布の標準偏差を求め、当該イプシロン酸化鉄の平均粒子径の値から当該標準偏差の値を減じた値を当該イプシロン酸化鉄の粒子径の下限と考え、当該イプシロン酸化鉄粒子を球形近似して、粒子の体積を求め粒子体積(1)とした。同様に、当該イプシロン酸化鉄の平均粒子径の値へ当該標準偏差の値を加えた値を当該イプシロン酸化鉄の粒子径の上限と考え、当該イプシロン酸化鉄粒子を球形近似して、粒子の体積を求め粒子体積(2)とした。

$$\text{平均粒子体積} = (4/3) \times \pi \times ((\text{平均粒径 (nm)} / 2))^3$$

$$\text{粒子体積 (1)} = (4/3) \times \pi \times ((\text{平均粒径 (nm)} - \text{粒径の標準偏差 (nm)}) / 2)^3$$

$$\text{粒子体積 (2)} = (4/3) \times \pi \times ((\text{平均粒径 (nm)} + \text{粒径の標準偏差 (nm)}) / 2)^3$$

[0020] このとき、粒子体積(1)の値が500nm³以上であり、粒子体積(2)の値が10000nm³以下を満たす粒子群であれば、上述した粒度分布の均一性が担保され、磁気記録媒体や磁気遮蔽膜などに用いられる磁性粒子として好適であることに想到した。

これは、粒子体積(1)の値が500nm³以上であれば、熱揺らぎの影響

を受けることが無くなり、超常磁性体になる可能性が減ること。一方、粒子体積(2)の値が 10000 nm^3 以下であれば、粒子体積が大き過ぎて磁気媒体とした場合のノイズの原因になることや、保磁力が過剰に高くなるといった事態を回避出来る為と考えられる。

[0021] さらに本発明者らの検討によると、異種金属を置換元素としたイプシロン酸化鉄において、粒子体積(2)の値から粒子体積(1)の値を減じた、粒子体積 $[(2) - (1)]$ の値が 5000 nm^3 以下であることが、さらに好ましいことが判明した。当該値が 5000 nm^3 以下であることは、粒子体積の分布が均整であることを示し、保磁力分布のばらつきが抑制されていると考えることが出来る。

[0022] 以上説明したように、本発明に係る異種元素置換型イプシロン酸化物は、粒子体積が小さいながらも粒子体積分布が均整である為、次世代の磁気記録媒体用磁性粉として利用するのに適したものである。また、必要に応じ異種元素の添加量を調整することによって、所望の保磁力値に調整することが可能である為、広範囲な用途において磁気遮蔽膜、磁気遮蔽材料として使用することもできる。

[0023] (イプシロン酸化鉄の製造方法)

本発明に係るイプシロン酸化鉄の製造方法の一例について説明する。

平均粒径 15 nm 以下の酸化水酸化鉄(III)ナノ微粒子($\beta\text{-FeO(OH)}$)と純水とを混合して、鉄(Fe)換算濃度が 0.01 mol/L 以上、 1 mol/L 以下の分散液を調製する。

当該分散液へ、置換元素の水溶性金属塩溶液を所定量加え、 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 60^\circ\text{C}$ で攪拌する。

当該分散液へ、前記酸化水酸化鉄(III)1モルあたり3~30モルのアンモニアを、アンモニア水溶液の滴下により添加して、 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 60^\circ\text{C}$ で30分間以上攪拌する。当該攪拌により、置換元素である金属元素が被着された酸化水酸化鉄が生成する。

ここで、当該アンモニアを添加した分散液へ、前記酸化水酸化鉄(III)1

モルあたり0.5～15モルのテトラエトキシシラン（TEOS）を滴下し、15時間以上、30時間以下で攪拌した後、室温まで放冷する。尚、放冷が完了したら、所定量の沈殿剤（例えば、硫酸アンモニウム、等。）を加えることが好ましい。

当該放冷した分散液を遠心分離（例えば、3500rpm、50分間）し、上澄みを除去して、沈殿物を純水洗浄する。沈殿物へ純水を添加して攪拌して分散液とし、再び、遠心分離を行い、上澄みを除去する。当該遠心分離と純水洗浄とを3回以上繰り返した後、沈殿物を回収し、60℃程度で乾燥させて乾燥粉とする。

当該乾燥粉を酸化性雰囲気下、900℃以上、1200℃未満、好ましくは950℃以上、1150℃以下で、0.5～10時間、好ましくは2～5時間の熱処理を施し、熱処理粉を得る。尚、上記酸化性雰囲気として大気を用いることは、コスト、作業性の観点から好ましい。

得られた熱処理粉を、解粒処理したのち、液温60℃以上70℃以下、濃度5M程度の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液に添加し、15時間以上、30時間以下攪拌することにより、当該熱処理粉からシリコン酸化物を除去し、鉄元素が一部置換されたイプシロン酸化鉄粉を生成させる。

次いで、生成した鉄元素が一部置換されたイプシロン酸化鉄へ、濾過処理や遠心分離等をおこなうことで回収し、鉄元素が一部置換され、10～18nmの平均粒径を有し、当該粒径の変動係数が40%以下である、本発明に係るイプシロン酸化鉄を得ることが出来た。

[0024] 以上、イプシロン酸化鉄の製造方法の一例を説明したが、上述した酸化水酸化鉄の微粒子は、かならずしも平均粒径15nm以下の β -FeO(OH)微粒子である必要はない。例えば、酸化水酸化鉄(III)粒子を含み、かつ当該粒子の分散性が優れたスラリーを使用すれば、本発明に係るイプシロン酸化鉄を得ることができる。

[0025] (磁性塗料の製造方法)

本発明に係る磁性粉末を磁性塗料とするには、例えば以下の方法が採用で

きる。

すなわち、試料粉末（上述の沈殿粉）0.500gを秤量し、これをポット（内径45mm、深さ13mm）に入れ、蓋を開けた状態で10分間放置する。次にビヒクル〔塩ビ系樹脂MR-110（22質量%）、シクロヘキサノン（38.7質量%）、アセチルアセトン（0.3質量%）、ステアリン酸nブチル（0.3質量%）、メチルエチルケトン（MEK；38.7質量%）の混合液〕を0.700mL採取し、これを前記のポットに添加する。

その後、直ちにスチールボール（2mm径）30g、ナイロンボール（8mm径）10個をポットに加え、蓋を閉じ10分間静置する。その後、このポットを遠心式ボールミルにセットし、ゆっくりと回転数を上げ、600rpmに合わせ、60分間分散処理を行う。遠心式ボールミルが停止した後、ポットを取り出し、あらかじめ、MEKとトルエンを1：1で混合しておいた調整液を1.800mL添加する。再度遠心式ボールミルにこのポットをセットし、600rpmで5分間分散処理することにより、磁性塗料を調製することができる。

[0026]（磁気記録媒体の製造方法）

本発明に係る磁性粉末を用いた磁気記録媒体の製造方法として、例えば以下の方法が採用できる。

上述した（磁性塗料の製造方法）において分散処理が終了した後に、ポットの蓋を開け、ナイロンボールを取り除き、調製された塗料をスチールボールごとアプリケーション（隙間55 μ m）に入れ、支持フィルムへの塗布を行う。当該塗布後、当該フィルムを素早く磁束密度0.55Tの配向器のコイルの中心に置き、磁場配向させ、その後乾燥させることで、本発明に係る磁性粉末を用いた磁気記録媒体を得ることが出来る。ここでは単層の磁性層を形成させる方法について例示したが、公知の方法を採用すれば、重層磁気記録媒体を形成させることができる。

実施例

[0027] 以下、実施例を参照しながら本発明をより具体的に説明する。尚、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0028] (実施例1)

〈イプシロン酸化鉄の製造〉

実施例1に係るイプシロン酸化鉄の製造方法について、製造方法のフロー図である図1、3、熱処理条件を示す図2を参照しながら説明する。

図1に示すように、1L三角フラスコに、純水420mLと平均粒径約6nmの酸化水酸化鉄(III)ナノ微粒子($\beta\text{-FeO(OH)}$)のゾル6.2g、 $\text{Ga(NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の粉末を700.72mg、 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の粉末を72.86mg、Ti換算濃度16wt%の TiCl_4 溶液を0.05mL入れ、50°Cに加熱して、均一分散液となるまで攪拌した。

ここに、25%アンモニア水溶液19.2mLを滴下し、50°Cで30分間攪拌した。さらにこの分散液に、テトラエトキシシラン(TEOS)24mLを滴下し、50°Cで20時間攪拌した後、室温まで放冷した。当該分散液が室温まで放冷した。放冷後に硫酸アンモニウムを20g加えることにより沈殿物を析出させた。

当該析出した沈殿物を遠心分離処理(3500rpm、50分間)し、上澄みを除去して沈殿物を採集した。採集した沈殿物を純水で洗浄し、再度、遠心分離処理を実施した。

当該遠心分離処理と純水洗浄とを3回実施した後、沈殿物をシャーレに移して60°C乾燥機中で乾燥させ、乾燥粉とした。

[0029] 当該粉碎粉を炉内に装填し、大気雰囲気下において、図2に示す熱処理条件にて熱処理を施し熱処理粉を得た。

[0030] 図3に示すように、得られた熱処理粉を250mL三角フラスコに装填し、5mol/Lの水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液140mLで、液温70°C、24時間攪拌することにより、熱処理粉からシリコン酸化物を除去した。

次いで、シリコン酸化物を除去した熱処理粉を遠心分離処理(5000r

p m、10分間)し、上澄みを除去して沈殿物を採集した。採集した沈殿物を約35 mlの純水で洗浄し、再度、遠心分離処理(10000 rpm、5分間)し、上澄みを除去して沈殿物を採集した。採集した沈殿物を約35 mlの純水で洗浄し、遠心分離処理(14000 rpm、60分間)し、上澄みを除去する工程を2回繰り返して、実施例1に係るイプシロン酸化鉄を得た。

[0031] <イプシロン酸化鉄の分析・測定結果>

得られた実施例1に係るイプシロン酸化鉄を、アジレント・テクノロジー株式会社製高周波誘導プラズマ発光分析装置ICP(Agilent 7700x)を用いて元素分析した結果を表1に示す。

また、実施例1に係るイプシロン酸化鉄を、透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察して平均粒径を求めたところ、16.4 nmであった。

[0032] 得られた実施例1に係るイプシロン酸化鉄の平均粒径、標準偏差、変動係数、平均粒子体積、粒子体積(1)、粒子体積(2)、粒子体積[(2)-(1)]の値を表1に示す。

さらに、実施例1に係るイプシロン酸化鉄の磁気特性(保磁力、飽和磁化、残留磁化)を測定した。具体的には、カンタムデザイン社製MPMS7のSQUID(超伝導量子干渉計)を用い、最大印加磁場70 kOe、温度300 Kで測定した。

得られた保磁力、飽和磁化、残留磁化の値を、表1に示す。

[0033] (実施例2)

1 L三角フラスコに、純水420 mLと平均粒径約6 nmの酸化水酸化鉄(III)ナノ微粒子(β -FeO(OH))のゾル7.2 g、Ga(NO₃)₃・nH₂Oの粉末を200.74 mg、Co(NO₃)₂・6H₂Oの粉末を72.93 mg、Ti換算濃度16 wt%のTiCl₄溶液を0.05 ml入れた以外は実施例1と同様に操作して、実施例2に係るイプシロン酸化鉄を得た。

得られた実施例2に係るイプシロン酸化鉄における、ICPを用いて元素

分析した結果、平均粒径、標準偏差、変動係数の値、平均粒子体積、粒子体積（１）、粒子体積（２）、粒子体積〔（２）－（１）〕、保磁力、飽和磁化、残留磁化の値を、表１に示す。

[0034] （実施例３）

１Ｌ三角フラスコに、純水４２０ｍＬと平均粒径約６ｎｍの酸化水酸化鉄（III）ナノ微粒子（ $\beta\text{-FeO(OH)}$ ）のゾル７．６ｇ、 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の粉末を７２．８７ｍｇ、Ti換算濃度１６ｗｔ％の TiCl_4 溶液を０．０５ｍｌ入れた以外は実施例１と同様に操作して、実施例３に係るイプシロン酸化鉄を得た。

得られた実施例３に係るイプシロン酸化鉄における、ICPを用いて元素分析した結果、平均粒径、標準偏差、変動係数の値、平均粒子体積、平均粒子体積、粒子体積（１）、粒子体積（２）、粒子体積〔（２）－（１）〕、保磁力、飽和磁化、残留磁化の値を、表１に示す。

[0035] （実施例４）

１Ｌ三角フラスコに、純水４２０ｍＬと平均粒径約６ｎｍの酸化水酸化鉄（III）ナノ微粒子（ $\beta\text{-FeO(OH)}$ ）のゾル７．６ｇ、 $\text{Ga(NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の粉末を２０１．２１ｍｇ入れた以外は実施例１と同様に操作して、実施例４に係るイプシロン酸化鉄を得た。

得られた実施例４に係るイプシロン酸化鉄における、ICPを用いて元素分析した結果、平均粒径、標準偏差、変動係数の値、平均粒子体積、平均粒子体積、粒子体積（１）、粒子体積（２）、粒子体積〔（２）－（１）〕、保磁力、飽和磁化、残留磁化の値を、表１に示す。

[0036] （実施例５）

１Ｌ三角フラスコに、純水４２０ｍＬと平均粒径約６ｎｍの酸化水酸化鉄（III）ナノ微粒子（ $\beta\text{-FeO(OH)}$ ）のゾル６．６ｇ、 $\text{Ga(NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の粉末を７０１．０５ｍｇ入れた以外は実施例１と同様に操作して、実施例５に係るイプシロン酸化鉄を得た。

得られた実施例５に係るイプシロン酸化鉄における、ICPを用いて元素

分析した結果、平均粒径、標準偏差、変動係数の値、平均粒子体積、平均粒子体積、粒子体積（１）、粒子体積（２）粒子体積〔（２）－（１）〕、保磁力、飽和磁化、残留磁化の値を、表１に示す。

[0037] （実施例６）

１Ｌ三角フラスコに、純水４２０ｍＬと平均粒径約６ｎｍの酸化水酸化鉄（III）ナノ微粒子（ $\beta\text{-FeO(OH)}$ ）のゾル６．６ｇ、 $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 化合物を６５６．５３ｍｇ入れた以外は実施例１と同様に操作して、実施例６に係るイプシロン酸化鉄を得た。

得られた実施例６に係るイプシロン酸化鉄における、ICPを用いて元素分析した結果、平均粒径、標準偏差、変動係数の値、平均粒子体積、平均粒子体積、粒子体積（１）、粒子体積（２）、粒子体積〔（２）－（１）〕、保磁力、飽和磁化、残留磁化の値を、表１に示す。

[0038] （比較例１）

〔手順１〕

原料溶液と中和剤溶液との２種類の溶液を調製する。

（原料溶液の調製）

テフロン（登録商標）製のフラスコに純水２４．３ｍＬを入れる。そこに、硝酸鉄（III）９水和物と、硝酸ガリウム（III） n 水和物と、硝酸コバルト（II）６水和物と、硫酸チタン（IV） n 水和物を、製造される比較例１に係るイプシロン酸化鉄の組成が $\text{Fe}_{1.60}\text{Ga}_{0.27}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ となるようにそれぞれ投入し、室温でよく攪拌しながら溶解させ、原料溶液とする。

（中和剤溶液の調製）

２５％アンモニア水２．０ｍＬを純水２２．３ｍＬに投入して攪拌し、中和剤溶液とする。

〔手順２〕

原料溶液を１５００rpmでよく攪拌しながら、当該原料溶液中に中和剤溶液を滴下して両液を攪拌混合し、中和反応を進行させる。中和剤溶液を全

量滴下した後、混合液を30分間攪拌し続ける。

〔手順3〕

手順2で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0.495 mLを滴下し、約1日、攪拌を続ける。

〔手順4〕

手順3で得られた混合液を濾過し、沈殿物を採取して純水で洗浄する。

〔手順5〕

手順4で得られた沈殿物を乾燥した後、大気雰囲気の内にて1100°Cで4時間の熱処理を施し、熱処理粉を得る。

〔手順6〕

手順5で得られた熱処理粉を、濃度2 mol/LのNaOH水溶液へ投入し、24時間攪拌し、熱処理粉の粒子表面に存在するシリカの除去処理を行う。当該シリカの除去処理に次いで、ろ過・水洗し、乾燥し、比較例1に係るイプシロン酸化鉄を得た。

得られた比較例1に係るイプシロン酸化鉄における、ICPを用いて元素分析した結果、平均粒径、標準偏差、変動係数の値、平均粒子体積、平均粒子体積、粒子体積(1)、粒子体積(2)、粒子体積[(2) - (1)]の値を、表1に示す。

尚、変動係数の値が40%を超えていたことから、磁気特性の測定は省略した。

[0039] (比較例2)

手順1において、テフロン(登録商標)製のフラスコに純水24.3 mLを入れる。そこに、硝酸鉄(III)9水和物と、硝酸ガリウム(III)n水和物と、硝酸コバルト(II)6水和物と、硫酸チタン(IV)n水和物を、製造される比較例2に係るイプシロン酸化鉄の組成が $Fe_{1.79}Ga_{0.10}Co_{0.05}Ti_{0.06}O_3$ となるようにそれぞれ投入した以外は、比較例1と同様に操作して、比較例2に係るイプシロン酸化鉄を得た。

得られた比較例2に係るイプシロン酸化鉄における、ICPを用いて元素

分析した結果、平均粒径、標準偏差、変動係数の値、平均粒子体積、平均粒子体積、平均粒子体積、粒子体積（１）、粒子体積（２）、粒子体積〔（２）－（１）〕の値を表１に示す。

尚、変動係数の値が４０％を超えていたことから、磁気特性の測定は省略した。

[0040] （比較例３）

〔手順１〕

以下の説明する溶液Ａと中和剤溶液Ｂとの、二種類の溶液を調製する。

（溶液Ａの調製）

純水２４．３ｍＬをテフロン（登録商標）製のフラスコに入れ、そこに、硝酸鉄（III）９水和物と、硝酸コバルト（II）６水和物と、硫酸チタン（IV） n 水和物を、製造される比較例３に係るイプシロン酸化鉄の組成が $Fe_{1.79}Co_{0.10}Ti_{0.11}O_3$ となるようにそれぞれ添加する。添加が完了したら、これらを攪拌して溶解させ、溶液Ａを得る。

（中和剤溶液Ｂの調製）

濃度２５％アンモニア水２．０ｍＬを純水２２．３ｍＬに投入して攪拌し、溶液Ｂを得る。

〔手順２〕

溶液Ａへ、中和剤溶液Ｂを滴下する。当該滴下終了後、得られた混合液を３０分間攪拌し続ける。

〔手順３〕

手順２で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０．４９ｍＬを添加する。そして、当該添加後、約１日間、攪拌を継続する。

〔手順４〕

手順３で得られた混合液を濾過し、沈殿物を採取して純水で洗浄する。

〔手順５〕

手順４で得られた沈殿物を乾燥した後、大気雰囲気の内にて１１００℃

で4時間の熱処理を施し、熱処理粉を得る。

〔手順6〕

手順5で得られた熱処理粉を、濃度2mol/LのNaOH水溶液へ投入し、24時間攪拌し、熱処理粉の粒子表面に存在するシリカの除去処理を行う。当該シリカの除去処理に次いで、ろ過・水洗し、乾燥し、比較例3に係るイプシロン酸化鉄を得た。

得られた比較例3に係るイプシロン酸化鉄における、ICPを用いて元素分析した結果、平均粒径、標準偏差、変動係数の値を、平均粒子体積、平均粒子体積、平均粒子体積、粒子体積(1)、粒子体積(2)、粒子体積[(2) - (1)]の値を、表1に示す。

尚、変動係数の値が40%を超えていたことから、磁気特性の測定は省略した。

[0041] (比較例4)

1L三角フラスコに、純水420mLと、平均粒径約6nmの酸化水酸化鉄(III)ナノ微粒子($\beta\text{-FeO(OH)}$)のゾル8.0gのみとを入れた以外は、実施例1と同様に操作して、比較例4に係るイプシロン酸化鉄を得た。

得られた比較例4に係るイプシロン酸化鉄における、ICPを用いて元素分析した結果、平均粒径、標準偏差、変動係数の値、平均粒子体積、平均粒子体積、平均粒子体積、粒子体積(1)、粒子体積(2)、粒子体積[(2) - (1)]、保磁力、飽和磁化、残留磁化の値を、表1に示す。

[0042]

請求の範囲

- [請求項1] 酸化水酸化鉄へ置換元素である金属化合物を被着させ、前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を得る工程と、
- 前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を、シリコン酸化物でコーティングし、前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を得る工程と、
- 前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を酸化性雰囲気下で熱処理する工程とを有し、
- 鉄元素の一部が前記置換元素で置換されたイプシロン酸化鉄を製造することを特徴とするイプシロン酸化鉄の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載のイプシロン酸化鉄の製造方法であって、
- 前記熱処理工程で得られた熱処理粉を、さらにアルカリ水溶液で処理して、イプシロン酸化鉄を製造することを特徴とするイプシロン酸化鉄の製造方法。
- [請求項3] 前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を得る工程が、
- 前記酸化水酸化鉄の懸濁液へ、前記置換元素の金属塩を溶解させる工程と、
- 前記金属塩を溶解させた酸化水酸化鉄の懸濁液へ、アルカリ水溶液を添加して前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を得る工程とを、有することを特徴とする請求項1または2に記載のイプシロン酸化鉄の製造方法。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれかに記載のイプシロン酸化鉄の製造方法であって、前記金属化合物が被着した酸化水酸化鉄を、シリコン酸化物でコーティングした後、乾燥させて前記シリコン酸化物でコーティングされた酸化水酸化鉄を得ることを特徴とするイプシロン酸化鉄の製造方法。
- [請求項5] 鉄元素の一部が置換元素で置換されたイプシロン酸化鉄であって、10～18nmの平均粒径を有し、当該粒径の変動係数が40%以下

であることを特徴とするイプシロン酸化鉄。

[請求項6] 粒子体積（１）の値が 500 nm^3 以上であり、粒子体積（２）の値が 10000 nm^3 以下であることを特徴とする請求項５に記載のイプシロン酸化鉄。

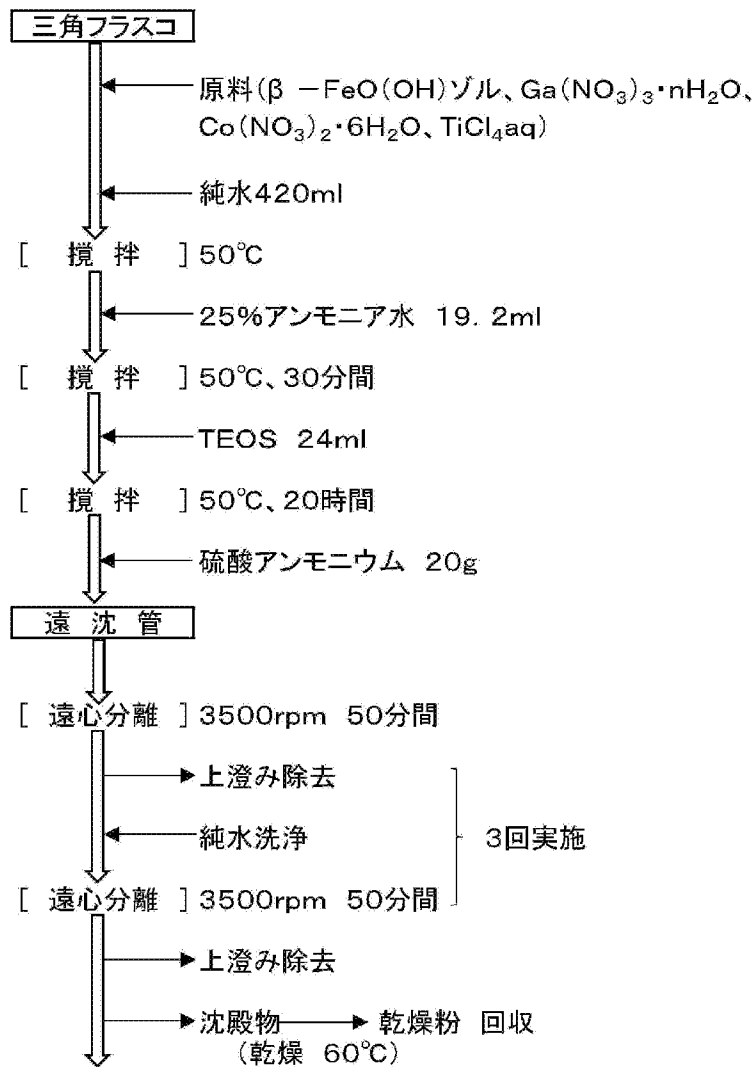
但し、粒子体積（１）とは、請求項５に記載のイプシロン酸化鉄の粒径分布の標準偏差を求め、当該イプシロン酸化鉄の平均粒子径の値から当該標準偏差の値を減じた値を当該イプシロン酸化鉄の粒子径の下限と考え、当該イプシロン酸化鉄粒子を球形近似して体積を求めた値である。粒子体積（２）とは、請求項５に記載のイプシロン酸化鉄の粒径分布の標準偏差を求め、当該イプシロン酸化鉄の平均粒子径の値へ当該標準偏差の値を加えた値を当該イプシロン酸化鉄の粒子径の上限と考え、当該イプシロン酸化鉄粒子を球形近似して体積を求めた値である。

[請求項7] 粒子体積（２）の値から粒子体積（１）の値を減じた値が、 5000 nm^3 以下であることを特徴とする請求項６に記載のイプシロン酸化鉄。

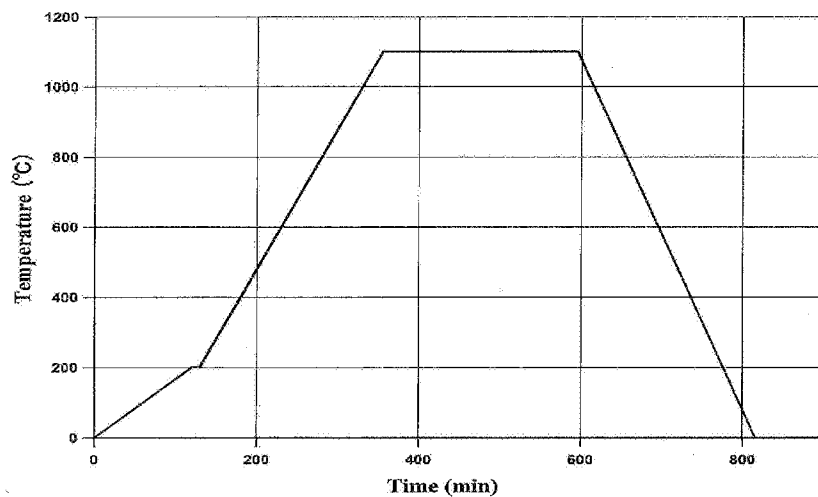
[請求項8] 請求項４から７のいずれかに記載のイプシロン酸化鉄を使用したことを特徴とする磁性塗料。

[請求項9] 請求項４から７のいずれかに記載のイプシロン酸化鉄を使用したことを特徴とする磁気記録媒体。

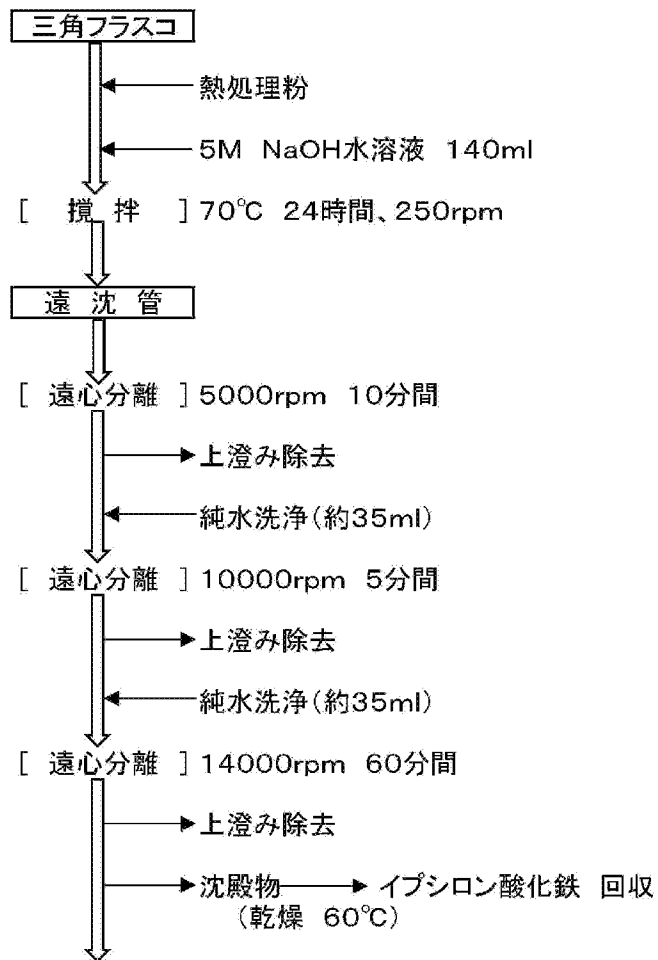
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/067554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G49/00(2006.01)i, H01F1/11(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G49/00, H01F1/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

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 2008-174405 A (The University of Tokyo), 31 July 2008 (31.07.2008), claims; paragraphs [0003], [0029] to [0034], [0047] (Family: none)	5, 6 8, 9 1-4, 7
X Y A	JP 2009-224414 A (The University of Tokyo), 01 October 2009 (01.10.2009), claims; paragraphs [0039], [0041] to [0047], [0082] (Family: none)	5, 6 8, 9 1-4, 7

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 04 July 2016 (04.07.16)	Date of mailing of the international search report 12 July 2016 (12.07.16)
--	---

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/JP2016/067554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2008/149785 A1 (The University of Tokyo), 11 December 2008 (11.12.2008), claims; paragraphs [0001], [0074] & US 2010/0171066 A1 claims; paragraphs [0001], [0188] & EP 2165975 A1 & CN 101687665 A	5 8, 9 1-4, 6, 7
A	JP 2014-216034 A (Fujifilm Corp.), 17 November 2014 (17.11.2014), claims & US 2014/0314658 A1 claims	1-9
A	JP 2014-224027 A (The University of Tokyo), 04 December 2014 (04.12.2014), claims & US 2016/0104560 A claims & WO 2014/175387 A1 & EP 2990382 A & CN 105143109 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C01G49/00(2006.01)i, H01F1/11(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C01G49/00, H01F1/11		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus (JDreamIII)		
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 2008-174405 A (国立大学法人 東京大学) 2008.07.31, 特許請求の範囲, [0003], [0029]-[0034], [0047] (ファミリーなし)	5,6 8,9 1-4,7
X Y A	JP 2009-224414 A (国立大学法人 東京大学) 2009.10.01, 特許請求の範囲, [0039], [0041]-[0047], [0082] (ファミリーなし)	5,6 8,9 1-4,7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 04.07.2016	国際調査報告の発送日 12.07.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐溝 茂良 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 5275

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 Y A	WO 2008/149785 A1 (国立大学法人 東京大学) 2008.12.11, 請求の 範囲, [0001], [0074] & US 2010/0171066 A1, claims, [0001], [0188] & EP 2165975 A1 & CN 101687665 A	5 8, 9 1-4, 6, 7
A	JP 2014-216034 A (富士フイルム株式会社) 2014.11.17, 特許請求 の範囲 & US 2014/0314658 A1, claims	1-9
A	JP 2014-224027 A (国立大学法人 東京大学) 2014.12.04, 特許請 求の範囲 & US 2016/0104560 A, claims & WO 2014/175387 A1 & EP 2990382 A & CN 105143109 A	1-9