

博士論文

機能性ナノ粒子の合成と磁性材料への展開

Synthesis of Functional Nano-particle and Application to
Magnetic Material

戸田俊行

2009年2月

目次

	頁
第 1 章 序論	
1.1 ナノ粒子の定義	1
1.2 ナノ粒子の性質	1
1.3 ナノ粒子の物性変化	2
1.3.1 熱的な特性変化	
1.3.2 光学的な特性変化	
1.3.3 磁気的な特性変化	
1.4 機能性ナノ粒子の合成と製品への適用化技術	13
1.4.1 機能性ナノ粒子の応用	
1.4.2 ナノ磁性体	
1.4.3 ナノコーティングの応用	
1.4.4 ナノサイズ酸化鉄粒子の応用	
第 2 章 ポリオール法による高保磁力をもつ FePt ナノ粒子の合成	
2.1 緒言	27
2.2 実験	29
2.3 結果および考察	31
2.3.1 ポリオール法による FePt ナノ粒子の合成	
2.3.2 FePt ナノ粒子の粒子性状および合金組成と L1 ₀ 相	
2.3.3 磁気特性	
2.4 まとめ	41
2.5 引用文献	42

第3章	FePtAg ナノ粒子の合成とアニーリング温度の低減	
3.1	緒言	44
3.2	実験	46
3.3	結果および考察	48
3.3.1	FePtAg ナノ粒子の特性	
3.3.2	Ag 添加による FePt ナノ粒子のアニーリング温度の低下	
3.3.3	ESCA による FePtAg ナノ粒子における Ag 挙動	
3.4	まとめ	60
3.5	引用文献	60
第4章	3次元規則的配列構造をもつ FePt ナノ粒子ポーラス体磁性薄膜の作製	
4.1	緒言	63
4.2	実験	65
4.3	結果および考察	67
4.3.1	FePt ナノ粒子の合成とポーラス構造体の形成法	
4.3.2	ポーラス構造体 FePt ナノ粒子の磁気特性	
4.3.3	機能特性とその応用	
4.4	まとめ	84
4.5	引用文献	84
第5章	磁気記録用ナノサイズバリウムフェライト粒子のカーボン被覆による分散性の改善	
5.1	緒言	86

5.2	試料および実験方法	87
5.2.1	カーボン被覆バリウムフェライト粒子の調製	
5.2.2	バリウムフェライト粒子を含む磁性塗料、および磁気テープの作製	
5.3	実験結果および考察	89
5.3.1	粒子の特性	
5.3.2	磁気テープの特性	
5.4	まとめ	94
5.5	引用文献	94
第6章	磁気記録媒体用ナノサイズヘマタイト粒子の焼成状態と非磁性基体の表面平滑性との関係	
6.1	緒言	96
6.2	試料および実験方法	98
6.2.1	針状ヘマタイト粒子の最適焼成状態の決定	
6.2.2	最適焼成状態における粒子サイズの異なる各針状ヘマタイト粒子の設計	
6.3	実験結果および考察	101
6.3.1	針状ヘマタイト粒子の最適焼成状態	
6.3.2	針状ヘマタイト粒子の非磁性下地層への応用	
6.4	まとめ	110
6.5	引用文献	110
第7章	総括	112
	謝辞	116

第 1 章

序論

1.1 ナノ粒子の定義

ナノ粒子の定義は、対象となる材料や取り扱われる分野、用途によって異なる場合が多い。狭義には固体物性が顕著に変化する 10~50nm 程度とされる場合が多いが、広義に解釈して 1nm 以上 1 μ m 未満のサイズ領域ある粒子のことをナノ粒子と呼ぶことがある。¹⁾ 本報では、サブミクロン粒子と対比して可視光線の波長レベルよりも細かい粒子 (1~400nm) の領域の粒子をナノ粒子と呼ぶことにする。

1.2 ナノ粒子の性質

固体粒子はそれを構成する原子や分子で構成されている。固体粒子を分子・原子レベルまで分割していくと、当然のことながら分子・原子の性質が現われてくると考えられる。通常、分子や原子は互いに結合し固体粒子を形成しているが、固体粒子が細かくなれば、固体表面に存在する分子や原子の比率が非常に大きくなる。固体表面にある分子や原子は、固体内部に存在するものに比べて反応活性が高いので、さまざまな特性変化が引き起こされると考えられる。

同時に固体粒子が細かくなれば、その比表面積は粒子径の 2 乗に比例するため、その比表面積が飛躍的に増大する。比表面積の増大は、固体粒子の反応速度、溶解速度、易焼結性の増大を引き起こし、バルクとはかなり異なった挙動をするといわれている。¹⁾ また重力の影響を受けにくくなるために、

エアロゾル等では気中での永久浮遊物質として問題になるケースもある。

ナノ粒子では、その表面のエネルギーが高いため、粒子同士の凝集力が強く分散操作が困難で、工業的に分散させて使用するためには、膨大なエネルギーを要する。ナノ粒子の工業的使用に関しては凝集力を低減させるための表面改質技術の導入が不可欠である。

1.3 ナノ粒子の物性変化

1.3.1 熱的な特性変化

ナノ粒子では粒子表面にある分子・原子の影響が大きくなるので、たとえば数 nm クラスの粒子では融点の低下が認められる場合がある。

たとえば金のバルク状態での融点は 1063℃であるが、粒子径が 20nm あたりから融点が低下し、2nm のオーダーになるとバルク状態の融点より 500 度以上低くなることが報告されている。²⁾ このようなナノ粒子の融点の低下は材料としての易焼結性の向上などに関係している。

1.3.2 光学的な特性変化

粒子がナノレベルに微細化されると、電子のプラズマ振動に起因したプラズモン吸収³⁾により、物質や粒子のサイズによって特定の波長の光を吸収し、異なる色の透過光が得られることが知られている。図 1.1 に戸田工業株式会社で湿式還元法によって合成されたナノサイズの銀粒子の TEM 写真を示した。平均粒子径約 7nm の均質な粒子が得られている。

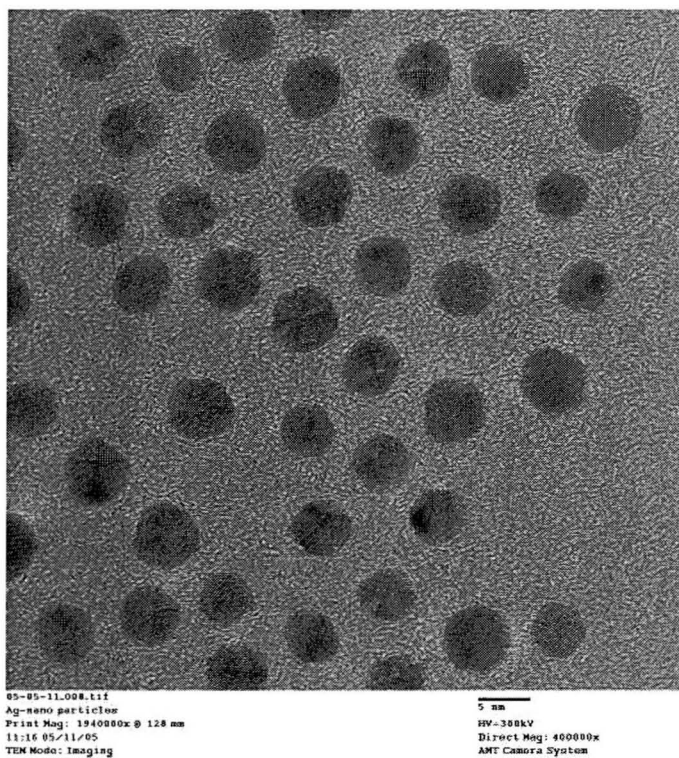


Fig. 1.1 Nano-sized silver particles.

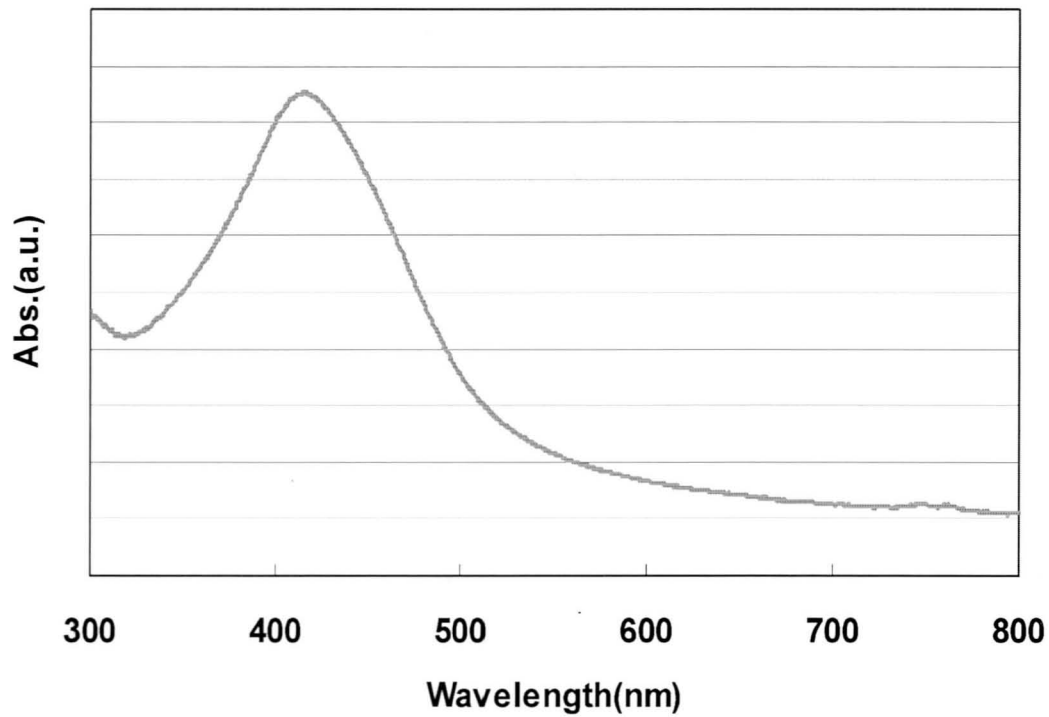


Fig. 1.2 Spectrum of the dispersion consist nano-sized silver particles. (in toluene)

図 1.2 にはナノサイズ銀粒子のトルエン分散液の分光曲線を示した。希薄な分散液では特有の黄色を呈している。

次に一例として、ナノサイズの微粒子酸化鉄について述べる。鉄は資源豊富で多機能、安全であることから、古くから非常に多くの分野で利用されてきた。その酸化物である酸化鉄も種々の用途に使用されている。最も一般的な赤色系酸化鉄顔料であるヘマタイトは「ベンガラ」とも呼ばれ、古代壁面にも用いられたといわれている。

ヘマタイト粒子がナノサイズになると、通常のベンガラ粒子とは異なり、隠ぺい性が低下して、塗布膜にした場合に透過光が増し、下地が透けて見えるようになり透明酸化鉄と称される。特に中間生成物としてゲータイト粒子を経た場合にはナノサイズ粒子が得られやすい。図 1.3 にナノサイズヘマタイト粒子を示した。

赤色酸化鉄塗布膜の分光特性において、一般的には紫外部を吸収し赤外部を透過させる傾向が認められる。粒子径が100nm以下レベルまで十分に小さくなれば光透過率が大きくなるが、赤色酸化鉄は粒子径にかかわらず紫外領域の透過率を低く抑えることができるため、紫外線吸収機能を有する着色フィルムの顔料ナノ粒子として応用できる。

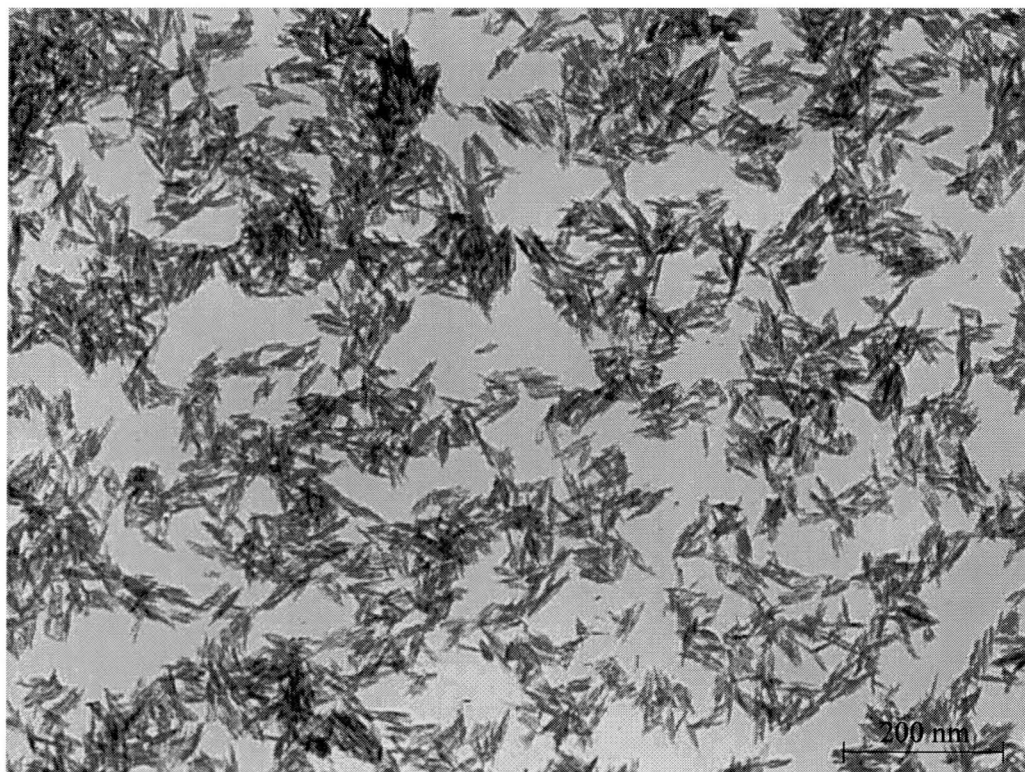


Fig. 1.3 Nano-sized acicular hematite particles.

一方、顔料ナノ粒子である赤色透明酸化鉄は、微細であるため粒子同士の凝集力が強く分散が難しい。粒子間の凝集をなくし、1個1個バラバラの状態になり易くするためには表面エネルギーを下げ、ほぐれ易くするための表面改質が重要となる。分散改善の一つの手法として、粒子表面へのシリコンコーティングが挙げられる。シリコンコーティングを施すことによりナノヘマタイト粒子同士の凝集性が低減され、着色透過膜の顔料粒子としての機能をより多く発揮させることができる。⁴⁾

図 1.4 にシリコン処理済みナノサイズヘマタイト粒子を示したが、図 1.3 の場合と比較して、凝集に伴う粒子団が非常

に少なく、易分散性に優れていることが分かる。



Fig. 1.4 Silicone-coated nano-sized acicular hematite particles.

次に図 1.5 に湿式の水熱合成法を経て合成されたナノサイズチタン酸バリウムの TEM 写真を示した。チタン酸バリウムは強誘電体材料として、積層セラミックコンデンサーに使用される材料であるが、積層数のアップとともに微粒子化が望まれている。

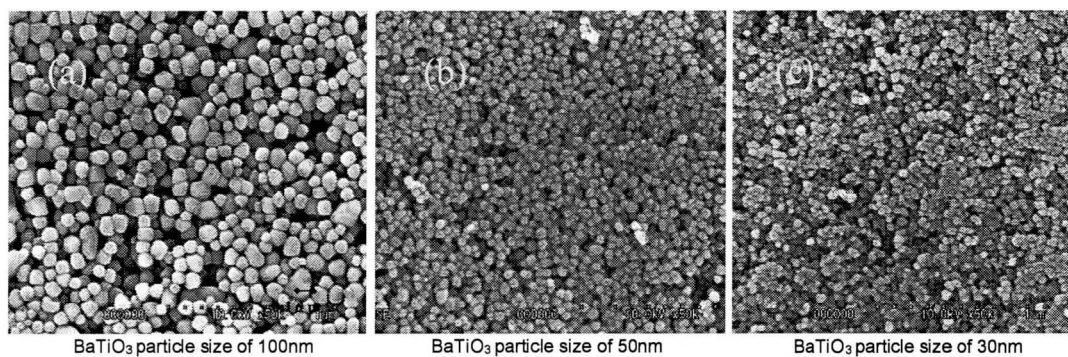


Fig. 1.5 TEM pictures of nano-sized Barium Titanate particles. (a) Particle size of 100nm, (b) 50nm, (c) 30nm

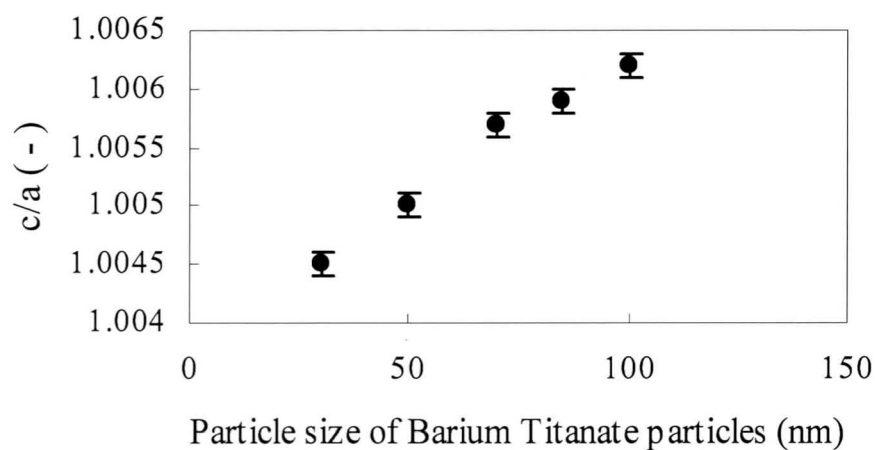


Fig. 1.6 The crystal lattice ratio of nano-sized Barium Titanate particles.

粒子径がナノサイズになると図 1.6 に示すようにチタン酸バリウム粒子の結晶性が低下する傾向が認められるが、日々の改良により、実用化できるレベルに改善されてきている。

1.3.3 磁気的な特性変化

磁性体がナノサイズ化されると磁気特性が変化する。これはナノサイズ化されることにより表面のバルクに対する割合が増大し、表面の性質が大きく現われるためと考えられる。極めて化学的に安定な磁性体ならともかく、一般に強磁性を持つ磁性体は金属磁性体であったり、不安定な価数をもつ金属酸化物であったりするため、概ね微粒子化によって磁気特性（飽和磁化など）は低下していく。図 1.7 にスピネル型磁性体であるマグネタイト Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$) のナノ粒子の TEM 写真を、図 1.8 にマグネタイト粒子の微粒子化に伴う飽和磁化の変化について示した。

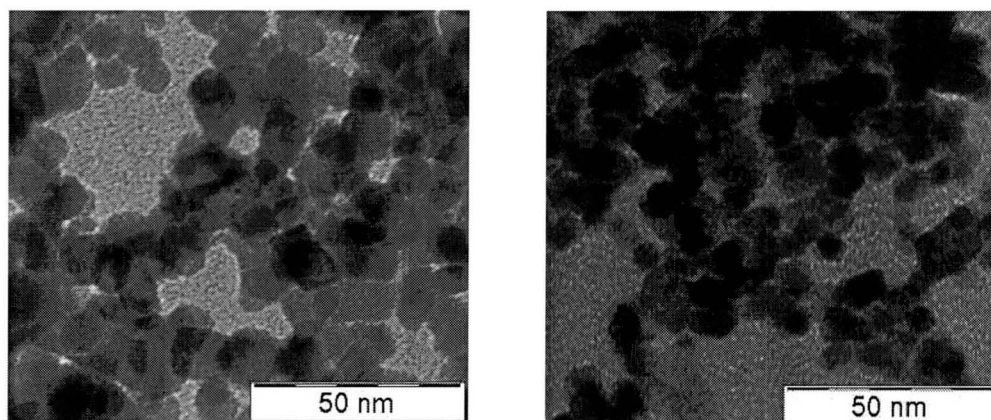


Fig. 1.7 TEM pictures of nano-sized Magnetite particles.
(a) particle size of 20nm, (b) 10nm

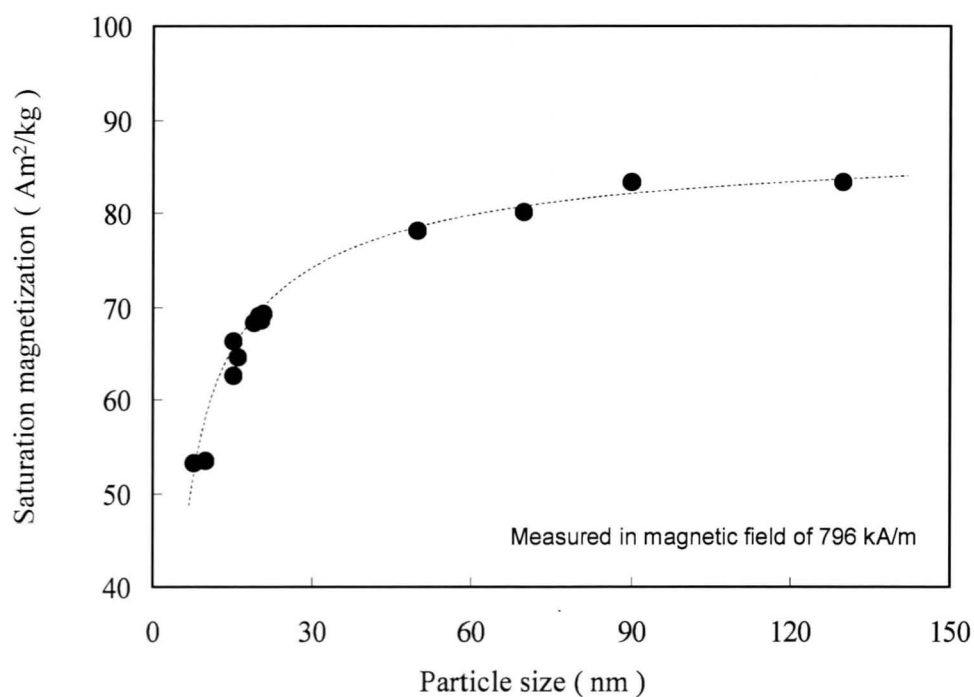


Fig. 1.8 The relationship between particle size of spherical magnetite and saturation magnetization.

図 1.8 において、横軸はマグネタイト粒子の粒子径 (nm) である。縦軸には外部磁場 10kOe におけるマグネタイト粒子の飽和磁化の値を示した。図 1.8 よりマグネタイト粒子径の減少に伴って、特にナノサイズの領域で急激に飽和磁化が低下していくことがわかる。

磁性材料にとって飽和磁化が下がることは好ましいことではなく、微粒子化してもより高いレベルに磁気特性を維持するため、種々の研究がなされている。磁性粒子の組成を変更させたり、表面被覆によって化学的安定性を高めたりすることである程度の改善が可能であることが報告されている。⁵⁾
6)

今回、一例として磁気記録用金属粒子に表面改質技術を導入し、その酸化安定性を改善した例を紹介する。

高度な磁気記録を達成するために、優れた磁気特性をもつ、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子の開発が進んでいる。磁気テープ等の高性能化のため、金属磁性粒子のより一層の微細化が求められており、最新の金属磁性粒子でおよそ数十 nm の粒子径を持つものが実用化されており、さらに微粒子化の流れは進んでいくものと推定されている。鉄を主成分とする金属粒子は高い磁気特性(飽和磁化、保持力など)を持つが、化学的に不安定であり、空気中に放置すると燃焼する可能性があり、燃焼しないまでも表面酸化により磁気特性が劣化するなどの問題があった。これらの酸化安定性を改善するため、カーボン膜による金属磁性粒子の表面被覆を試みた。⁷⁾

金属磁性粒子に対して 10wt% のカーボン膜コーティングを施したものと、表面被覆前の金属磁性粒子の酸化安定性を図

1.9 に示した。

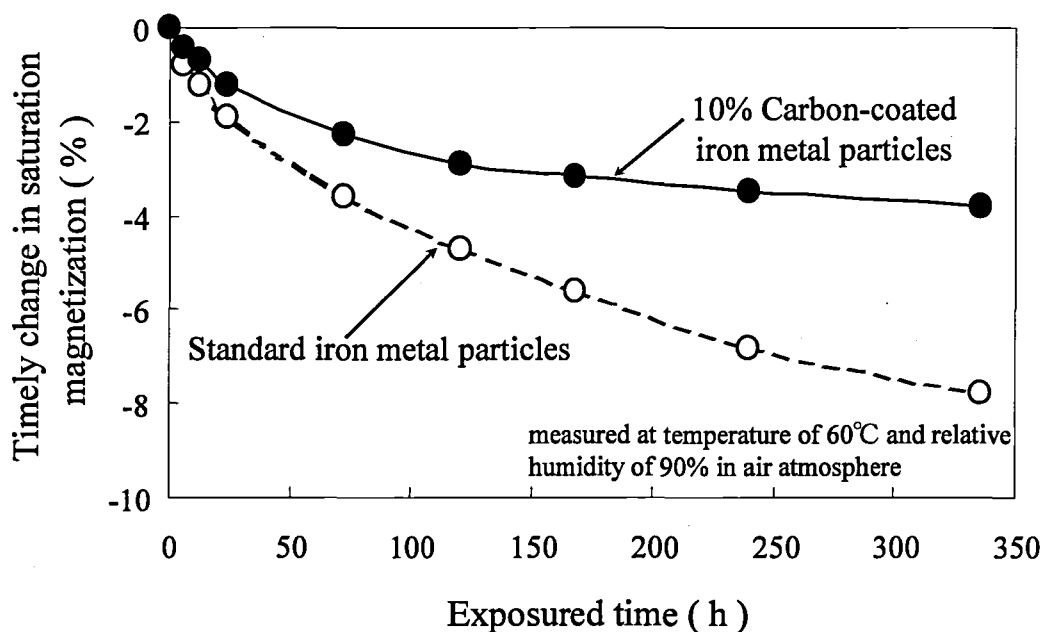


Fig. 1.9 Timely change in saturation magnetization on powder at temperature of 60°C and relative humidity of 90% in air atmosphere.

横軸は温度 60°C、相対湿度 90%環境下に放置した経過時間であり、縦軸は飽和磁化の変化を示している。表面被覆していない金属磁性粒子では経過時間とともに飽和磁化が大きく低下するのに比べて、カーボン被覆を施した金属磁性粒子では、飽和磁化の低下が抑制されている。これはカーボン被膜によって内部の磁性金属粒子がプロテクトされたためと考えられる。図 1.10 には金属磁性粒子の空気中における熱分析結果 (DTA: Differential Thermal Analysis) を示した。横軸は温度を示し、縦軸はエネルギー変化量を示している。

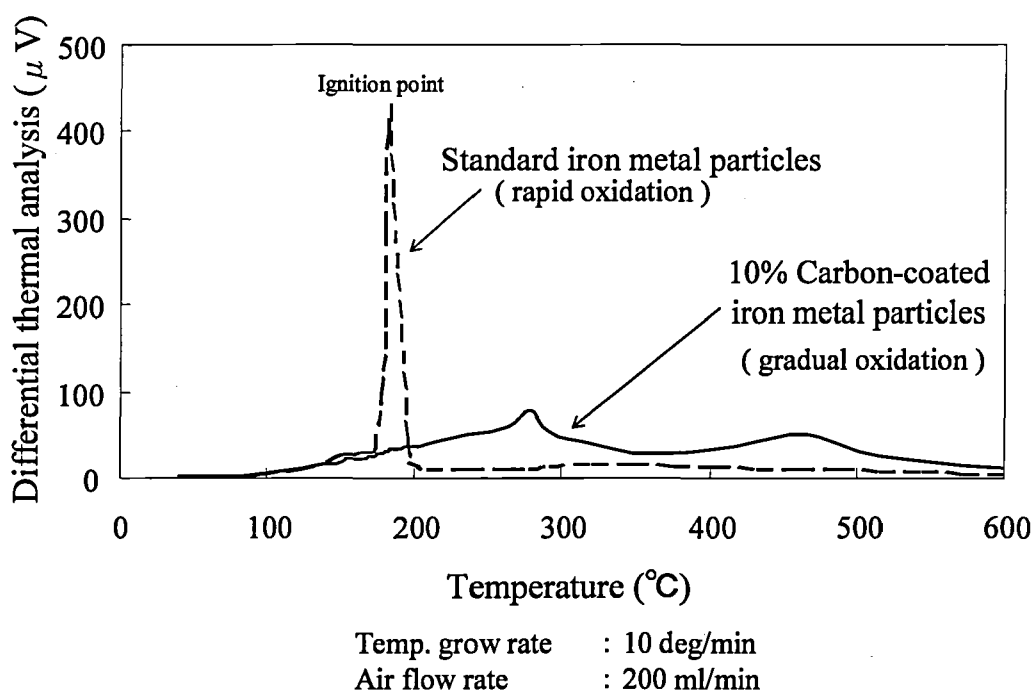


Fig. 1.10 Disappearance of ignition point by carbon coating measured by DTA.

図 1.10 より表面被覆していない金属磁性粒子では 180 $^{\circ}C$ あたりで急速に酸化が進み、着火点が認められたのに対して、カーボン被覆を施した金属磁性粒子では、酸化発熱の程度が小さく、徐々には酸化が進むものの着火点が消失していた。これよりカーボン被膜を施した金属磁性粒子は化学的に極めて安定化されていることが判った。

磁性粒子が要求に応じてナノサイズ化されるにあたって、工業化における大きな問題点の一つとしては化学的あるいは熱的な安定性の確保であろう。組成改良、表面改質等の技術を導入することでナノ磁性材料の実用化が進むものと推定される。

1.4 機能性ナノ粒子の合成と製品への適用化技術

1.4.1 機能性ナノ粒子の応用

粒子サイズが1~20nmの範囲の大きさをもつナノ粒子は量子サイズ効果によって通常のサブミクロン微粒子には見られない新しい特性が出現すること、およびナノ粒子本来のもつ単一ドメイン構造をもつこと、また、極めて大きな比表面積を持つことなどにより、従来の微粒子とは異なる新しい機能特性を示すことは先述のとおりである。

2000年に入ってから、粒子径が10nm以下のシングルナノサイズをもつ機能性ナノ粒子に関して新しい合成法やナノ粒子の新しい特性に関する研究など、多くのナノ粒子に関する研究開発が盛んに行われてきた。特に、新規均一粒子径をもつナノ粒子の合成法とともに、この粒子径の極めて良く揃ったナノ粒子を用いてナノ粒子を格子状に規則正しく配列させた自己組織化膜を形成させることにより従来にはない全く新しい機能特性をもつ素子を形成させるなど、これらの機能性ナノ粒子から構成される様々の素子の構成やそれらの実用化に向けての開発も進められている。機能性素子には、特に、磁性素子、光学素子、超微細配線、バイオセンサー、高機能触媒等を中心に、情報・通信、ライフサイエンス、環境・エネルギー等の様々な分野における機能性材料として注目されている。

シングルナノサイズの粒子の合成技術やその機能化技術の開発が貴金属や半導体、金属酸化物など多くの化合物に関してその可能性を見極めるための研究開発がおこなわれているが、現状での大部分の実用化可能なナノ粒子は粒子径サイズが50nm~200nmのものである。シングルナノサイズのナノ粒

子を次世代の実用材料として実用化させる際にはさらに多くの研究開発と検証が必要となっている。

1.4.2 ナノ磁性体

次世代超高密度磁気記録媒体の有力な機能性ナノ粒子の一つであるシングルナノサイズをもつ FePt ナノ粒子について、数多くの研究が行なわれてきているが、FePt ナノ粒子が $K_u = 7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ という最も大きな磁気異方性をもつからである。ナノ粒子を用いて磁気記録媒体として適用させる際、出来るだけ微細な粒子をもちいて記録密度を向上させる必要があるが、その粒子径はナノ磁性体の種類によって限界がある。ナノ磁性体粒子がその限界体積以下になると熱エネルギーにより磁化が揺らいでしまうからである。これが近年問題になっている微細化による熱揺らぎ現象である。この限界体積は磁性体の磁気異方性が大きいほど小さくすることが可能となる。従って、磁気異方性の大きい組成をもつ物質が磁性ナノ粒子の合成対象とされる理由である。

ナノ磁性体の自己組織化させて磁氣的に独立した均一な磁気量子ドットを形成させるが、磁気モーメントを基板に対して垂直に配向させた垂直磁化膜の形成が理想的である。しかしながら、これら磁性ナノ粒子およびこれらの構造体が実用化レベルに到達するには大面積化やヘッド材料、トライボロジーの問題など多くの課題があるといわれている。磁性ナノ粒子および磁性ナノ粒子構造体の磁気特性、またその評価技術の確立が必要であるとともに、磁性ナノ粒子合成が従来のピーカースケールレベルから 100g/hr 以上に大量合成できるプロセス技術の確立が重要である。

それらの一般的な合成法は逆ミセル法や有機溶剤中で還元する液相合成法である。現時点では、これらの液相合成は小スケールのピーカーレベルであり、将来実用的レベルでの合成を狙いとした効率的な合成方法を検討する必要がある。

現状での合成法を表 1.1 に纏めた。

Table 1.1 金属ナノ粒子合成方法の種類と特徴

方法	特徴	欠点	分散 溶剤	備考
逆ミセル法	<ul style="list-style-type: none"> 水の量で粒子径制御 室温で反応 シャープな粒子径分布 	<ul style="list-style-type: none"> 極微量生成 酸化され易い 	W/O	O'Conner FePt 合成
ポリオール法	<ul style="list-style-type: none"> 粒子径が揃う シングルナノが出来やすい 安全安価な試薬 	<ul style="list-style-type: none"> 溶剤の粘性が高い 分散剤の除去 ポリオールの吸湿性 	極性 O	戸嶋その他 FePt 合成
IBM 法	<ul style="list-style-type: none"> ポリオール法+熱分解法 高温反応(ca 300°C) 合金になり易い 	<ul style="list-style-type: none"> ハンドリングが難しい 自己組織膜 易 収率不明 	非極性 O	IBM FePt 合成
アミン法	<ul style="list-style-type: none"> アミンと還元剤を使用 高濃度系 極性溶剤使用 室温で反応 	<ul style="list-style-type: none"> 粒子径分布がブロード 粒子形状不均一(球が出来にくい) 	W	日本ペイント FePt 未
ナノゲル法	<ul style="list-style-type: none"> 特殊ゾアシと非極性溶剤 高濃度系逆ミセル反応 粒子径が揃い易い 室温で反応 	<ul style="list-style-type: none"> 粒子形状が多様 収率が低い(~60%) 非極性溶剤使用 	非極性 O	戸田 FePt 合成
連続合成法	<ul style="list-style-type: none"> 水/溶剤系 高濃度, 高圧系 超音波連続照射 大量合成法 	<ul style="list-style-type: none"> 流量制御 	極性 非極性	(奥山, 戸田) FePt 合成

本調査結果から、現実的な FePt ナノ粒子大量合成を行なうための手法を検討した。なお FePt ナノ粒子は 2000 年に入り、元 IBM の S. Sun らによって、Pt(acac)₂ と Fe(CO)₅ の還元反応により数 nm の球状粒子が得られることが発表されて以来、その後、多くの研究者によって本方法を用いる合成によって得られる FePt を用いて特性が調べられてきている。

合成される FePt ナノ粒子の Fe 原子と Pt 原子の組成比率が変化すると磁気特性は著しく変化するが、その FePt 組成を制御することで磁気特性を制御することが可能であり、組成制御が可能な合成法が非常に重要である。また、湿式合成された直後の FePt ナノ粒子は結晶性の低い面心立法構造をもつ超常磁性体で強磁性特性を示さないが、580°C の高温で結晶変態を行なうアニーリングプロセスを必要とする。この際、シングルナノ領域のナノ粒子は容易にシンタリングを起こして、粒子径が数十ナノの大きさに増加してしまう。このため、このアニーリング温度の低下を行なうことも必要な課題である。FePt ナノ粒子の合成に関して実用化を目標にして開発した新規合成方法、FePt ナノ粒子を低温度でアニーリングして磁性機能化を持たせるための新しい粒子合成法の開発、および 3 次元規則化構造といった従来にない新機能を持たせるためのナノ磁性体ポーラス体形成法の開発に関する研究結果を第 2 章から第 4 章にかけてまとめた。これらの研究目的および背景は以下の通りである。

まず第 2 章では、ナノ磁性材料として FePt ナノ粒子の合成法として、再現性良く合成出来るポリオール法を適用し、シングルナノ領域の粒子をもち、また粒子径の良く揃った凝集しないナノ粒子の合成について詳細に説明した。⁸⁾ IBM 法で

の FePt ナノ粒子の合成は用いる $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の揮発性によって、合成される FePt ナノ粒子の Fe と Pt の組成に組成分布が生じる懸念があり、 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ などの金属錯体を用いられているが、非極性の溶剤を用いるため、極性溶剤への分散が難しい。まず、ポリオール法による金属ナノ粒子の合成には分散剤として水溶性高分子であるポリビニルピロリドンが用いられるが、実用化レベルで合成する際には数十モル濃度といった高濃度系での合成条件が必要で、新しい分散剤の検討も必要である。本研究は、2000年に IBM の S. Sun らによりシングルナノ領域の粒子径の良く揃った FePt 磁性ナノ粒子の湿式法合成法よりも再現性良く大量合成の出来やすい方法として、エチレングリコールを用いるポリオール還元法を適用することを検討した。Sun らによって提案された FePt ナノ粒子合成方法では、合成プレカーサに揮発性をもつ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が用いられているが、合成する前から組成比の定まった FePt ナノ粒子を予め正確に予測して合成することはかなり困難であることがわかっている。本研究では、粒子径が 3nm から 10nm までにわたる FePt ナノ粒子の合成をポリオール法で合成したが、この方法では、Fe と Pt それぞれのプレカーサを加熱し、核生成する直前に互いに混合することで、均一な粒子を得ることを試みた。ポリオール法による貴金属ナノ粒子合成はこれまで試みられているが、本研究では粒子径分布が良く、凝集の少ない FePt ナノ粒子の合成法を見出した。これらの合成された FePt ナノ粒子を高温でアニーリング処理して磁気測定を行い、粒子径はシングルナノの領域のままであるが、室温にて 10kOe の非常に大きな保持力を得ることができた。

次に第 3 章では Ag 添加によるアニーリング温度の低下を

ESCA による FePtAg ナノ粒子における Ag の挙動を調べることで明らかにした。⁹⁾ 規則構造の $L1_0$ 相をもつ FePt 磁性体は、大きな磁気異方性 ($K_u > 7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$) をもつためシングルナノサイズの大きさのナノ粒子まで微細化されても室温の温度領域にて非常に大きな強磁性を示すため、近年、注目されている先端機能材料である。液相プロセスで合成される FePt ナノ粒子は、通常は常磁性を示し fcc 構造をもつ。強磁性の FePt ナノ粒子にするためには、即ち、 $L1_0$ 相をもつ fct 構造にするためには、FePt ナノ粒子は、第 2 章で述べるが、一般的に約 600°C の高温でアニーリング処理を施さねばならない。Sun らにより、アニーリング処理された FePt ナノ粒子を用いて超高密度の磁気記録媒体形成を実証するためのモデル実験が報告されたが、彼らは粒子径の良く揃った FePt ナノ粒子を自己組織化させた FePt ナノ粒子最密充填薄膜を形成し、 600°C でアニーリング処理を施し、 $L1_0$ 相の FePt ナノ粒子を得た。しかしながら、 550°C 以上の高温では FePt ナノ粒子はシンタリングして粒子径はランダムとなり、細密充填構造の壊れた不規則な配列をした薄膜となることが判った。そのため、FePt ナノ粒子のアニーリング温度の低下について多くの研究が行われてきた。たとえば配列した FePt ナノ粒子が崩壊を始める温度より低温度で fcc 相から fct 相への変態を行わせること、即ち FePt ナノ粒子表面を覆っている有機分散剤が高温で分解してしまう前に結晶変態を行わせることを狙いとして行われてきた。そして、スパッタリングによる FePt 磁性薄膜の形成実験にて Au や Ag および Cu などの第三元素を FePt に添加することによって 600°C より低い温度でアニーリング処理を行い効果的に FePt の強磁性相である $L1_0$ 相の形成を行

なわれており、FePt ナノ粒子系での第 3 元素の添加実験にて、Harrell らにより、Ag や Au の金属原子の添加によって規則化温度を大幅に低下させることができたことが報告されている。Harrell らによって提案された合成方法はプレカーサとして揮発性物質であるカルボニル鉄 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いる方法であり、FePt ナノ粒子合成のための還元反応温度として 298°C という高温を必要とする。本研究では、我々の開発した第 2 章にて記載した FePt ナノ粒子合成法をそのまま適用して、第三元素として Ag をもちいて FePtAg ナノの合成を行い、 198°C までに低温化させた。FePtAg ナノ粒子の合成温度の低下とまたさらに合成された FePtAg ナノ粒子のアニーリング温度の低下は FePt ナノ粒子を工業的なスケールで製造する際に適用できる極めて重要な合成プロセスとなる。合成ナノ粒子を高温でアニール処理する処理温度によって FePt ナノ粒子と FePtAg ナノ粒子の磁気特性の違いが顕著に現れ、その相違を ESCA 測定によって調査した。この ESCA 測定では、特に FePt ナノ粒子に含まれる Ag 元素の濃度を詳細に追跡して調べた。

次に第 4 章では、FePt ナノ粒子ポーラス構造体の形成法を検討した。¹⁰⁾ 3 次元 (3D) に規則的に配列した細孔構造をもつポーラス体は多くの興味ある特性をもつため、これまで多くの研究者によって研究されてきている。この 3D 規則的構造をもつポーラス体は新規光学結晶や機能性コーティング膜、また新しい触媒など、新しい機能性材料として注目されていて、現在未解決で新しい特性が要求されている製品分野や将来可能性のある新しい技術分野に適用され得るシーズ材料である。我々はこれまでシリカナノ粒子を用いて 3 次元規則構

造をもつポーラス体で構成された薄膜とさらに真球状の微粒子を開発してきたが、これらの作製にそれぞれディップコーティング法とスプレー乾燥法という 2 種類の合成法を適用し、プレカーサとしてポリスチレン微粒子 (PS) とシリカナノ粒子を混合したコロイド粒子分散スラリーを用いた。このポーラス構造体材料の作製には PS コロイド微粒子をポアのテンプレートとして作用するようレプリカを作製することがこのアプローチ法の特徴である。つまり、この PS 微粒子間の間隙にシリカを浸透させ、乾燥して固体状態にしたのちにテンプレートである PS 微粒子を取り除くことで 3 次元に規則的に配列したポーラス構造をもつ薄膜ができ上がる。この方法によって作製される細孔が 3 次元に規則配列した構造体材料は誘電率の低い機能材料としてのみならず光反射率の低い特性をもつ機能性材料としても極めて貴重な新素材である。FePt ナノ粒子はシングルナノの大きさにまで微細化されても強い強磁性を示し、また、非常に安定な化合物であり、ガスの透過が容易なポーラス薄膜になればさらに多くの付加的な機能が生まれてくると考えられる。特に、FePt の触媒活性はポーラス構造体にすることにより、Pt 量を低減出来る可能性がある。この研究では、粒子径のよく揃った単分散したシングルナノ粒子径をもつ FePt ナノ粒子を合成し、このナノ粒子とコロイドテンプレートとしての役割をする市販のポリスチレンラテックス粒子を用いて高度に規則的に配列したポーラス構造を持つ FePt ナノ粒子ポーラス薄膜の合成を試みた。この規則的なポーラス構造体を作製するプロセスは、まず、平滑なシリコンウエハ基板表面上に PS 粒子が 3 次元に規則的に配列した構造体の薄膜を形成させ、この PS 粒子間の間隙に FePt ナノ

粒子を浸透させる。次にこの PS 粒子と FePt ナノ粒子からなる薄膜に熱処理を施して固体状態にする。PS はこの薄膜から除かれ、その結果、規則的に配列した FePt ナノ粒子のみから形成されるポーラス薄膜が形成される。この薄膜をさらに 600°C の高温で H₂/Ar 還元雰囲気中で再びアニーリングすることにより室温で 10kOe という大きな保持力をもつ磁性体ポーラス薄膜が世界で最初に創製できたので後章にて詳しく述べる。

1.4.3 ナノコーティングの応用

従来にはない全く新しい手法のカーボンハイブリッド化技術をもちいて、磁性粒子表面にナノレベルのカーボン被覆層が設けられた新規複合磁性材料を開発した。これらの研究目的および背景は以下の通りである。

磁気記録媒体の電磁変換特性を改善させるためにコアとなる磁性粒子の高磁力化、高保磁力化、ナノサイズ化、および高機能化が要求されている。これらを満足させる磁性粒子の一つの候補としてバリウムフェライト粒子が挙げられている。バリウムフェライト粒子はナノサイズ粒子が得られやすく、酸化物で化学的に安定であり、高保磁力を有するため、高密度記録に対して有効であるが、粒子の形状が主に板状であって、磁化容易軸が板面に対して垂直方向であるために、粒子が重なり合うスタッキングを生じ、強固な凝集を形成しやすく、非常に分散の難しい磁性体粒子である。

近年では、パーソナルコンピューターやオフィスコンピューターの普及から、外部記録媒体として、データをバックアップするための磁気テープについては、より一層の記録容量向

上が強く要求されているため、微細な磁性粒子を高レベルにバラバラに存在させることが強く要請されている。もし磁性粒子が凝集状態のまま磁気記録媒体中に存在した場合、その保磁力の分布にムラを生じ、ノイズ発生の原因となったり、磁気テープの表面平滑性を損ない、出力レベルの低下を招いたりする。従ってバリウムフェライト粒子を磁性粒子として使用する場合には、より均一に粒子を結合剤樹脂中に分散させることが必要になってきている。さらにバリウムフェライト粒子は安定な酸化物であるとともに、絶縁性のセラミックスであり、バリウムフェライトを用いた磁気テープでは表面電気抵抗が高くなり、静電気の蓄積、ダスト吸着などにより、安定的なテープ走行が阻害される可能性がある。第5章では次世代の磁性粒子粉末の一つとして有望なバリウムフェライト粒子について、優れた分散性とともなう高磁気特性、配向特性、および低減された電気抵抗を得るために、Fig. 1.11の概念図に示されるような、バリウムフェライト粒子表面にカーボン被覆を試み、その実用性能について調査した。¹¹⁾ 参考までに Fig. 1.12 にカーボンブラックがバリウムフェライト粒子に対して 5wt%コートされた複合粒子の電子顕微鏡写真を示した。カーボン被覆バリウムフェライト粒子の実用特性については後章において詳細に述べる。

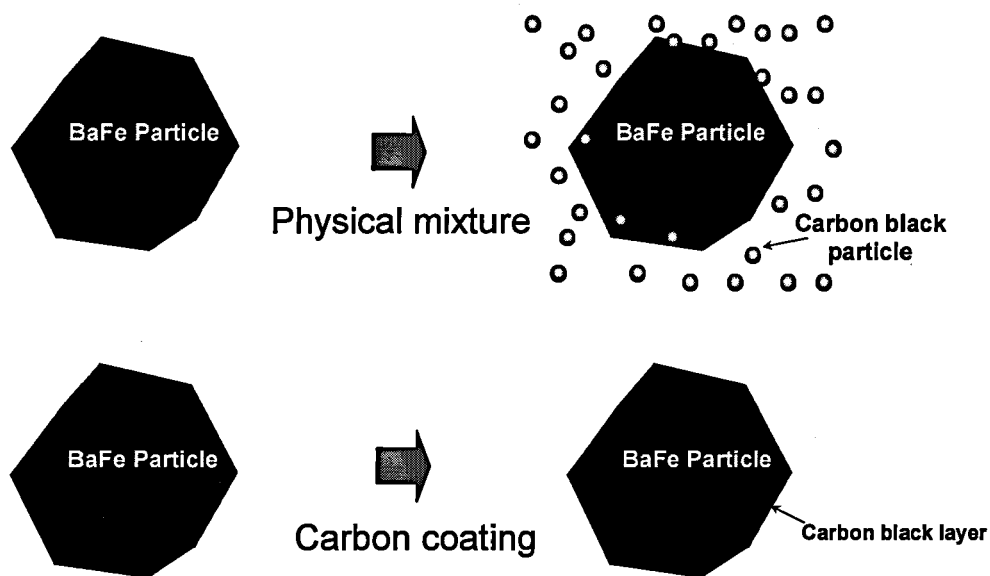


Fig. 1.11 Schematic illustration of carbon-coated barium ferrite particle.

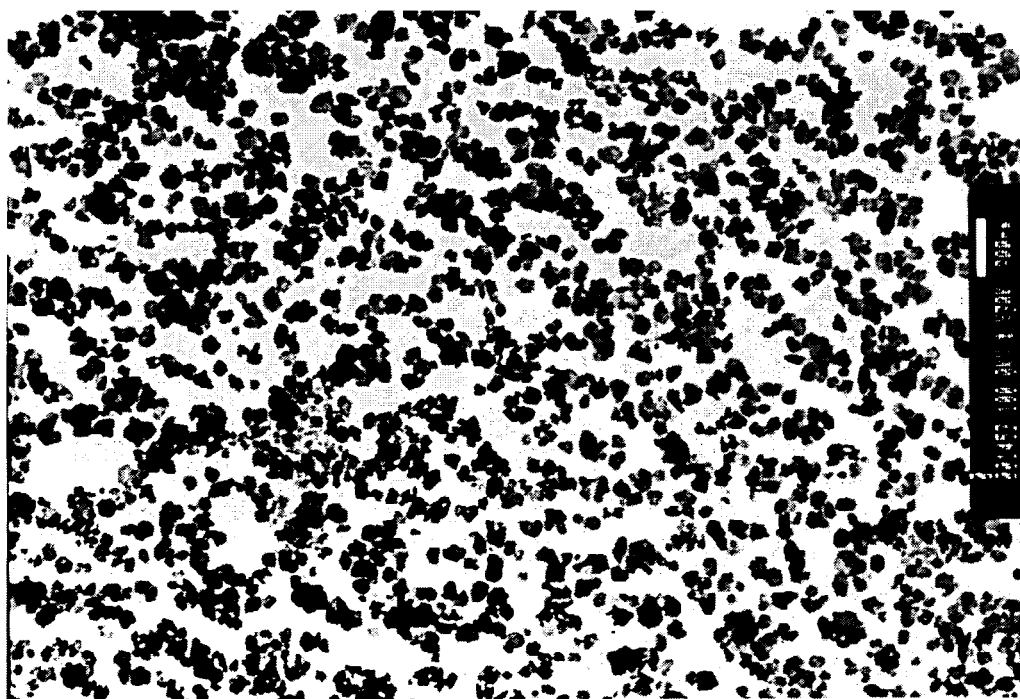


Fig. 1.12 TEM photograph of carbon-coated barium-ferrite particles (100:5).

1.4.4 ナノサイズ酸化鉄粒子の応用

第6章ではナノサイズ針状酸化鉄（ヘマタイト）微粒子に着目し、高密度磁気テープ下層材として適用し、ナノサイズヘマタイト粒子の粒子性状とその分散性の関係についてまとめた。¹²⁾ これらの研究目的および背景は以下の通りである。

従来から、ビデオ用、コンピュータ用の磁気記録再生機器の小型軽量化、長時間記録化、および記録容量の増大が求められている。記録されるキャリア信号が短波長領域に移行し、磁気記録媒体の表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。それに伴って磁気記録媒体の高出力特性、殊にS/N比を向上させるために、磁気記録層を薄層化することが試みられている。しかしながら、磁気記録層が薄層化することによって、磁気記録層の表面平滑化および強度維持が困難になることが問題となっている。現在、磁気記録層の薄層化に関しては、ベースフィルム等の非磁性支持体上に針状ヘマタイト粒子等の非磁性粒子粉末を結合剤樹脂中に分散させてなる非磁性下地層を設けることが提案・実用化されており、磁気記録媒体の表面平滑性および強度向上が図られている。近年ではパーソナルコンピューターやオフィスコンピューターの普及から、外部記録媒体として、データをバックアップするための磁気テープについては、より一層の記録容量向上が強く要求されているが、テープ一巻あたりの大きさが規定されているので、高容量化のためには、テープ全厚を薄くして一巻あたりのテープ長さを長くする必要がある。そのため磁気記録層のみならず、非磁性下地層および非磁性支持体の薄層化も強く要請されている。特に非磁性下地層を薄層化した場合、非磁性粒子粉末の粒子径およびその分散状態が磁気記録媒体の表面平

滑性に大きく影響し、より細かい粒子を、より均一に結合剤樹脂中に分散させることが必要になってきている。ここでは非磁性下地層に用いられる非磁性粒子粉末のひとつであるナノサイズ針状ヘマタイト粒子について、優れた表面平滑性を得るために、ヘマタイト粒子の結合剤樹脂中での分散性改善に着目して、ヘマタイト粒子の調製における焼成状態のコントロールを熱処理条件の最適化の観点から検討した。さらに、好ましい焼成状態を粒子径の異なる針状ヘマタイト粒子に応用し、その粒子性状と非磁性下地層の表面平滑性との関係について調査した。

1.5 引用文献

- 1) M. Hosokawa : "Nano Particle Technology Handbook", pp.3-7, *Nikkan Kogyo Shinbun*, Tokyo, Japan (2006).
- 2) N. Wada : *Chemical Engineering*, **9**, pp. 17-21 (1984).
- 3) Y. Kurokawa, Y. Hosoya : "*Hyomen*", **34**, 2, pp.100-106 (1996).
- 4) K. Hayashi : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **42**, 5, pp.347-355 (2005).
- 5) H. Nishio, Y. Ota, M. Maekawa, and H. Yamamoto : *J. Magnetism Magnetic Materials*, **287**, 234-238 (2005).
- 6) K. Hayashi, K. Iwasaki, Y. Tanaka and H. Morii: *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **25**, 3, 361-366 (1999).
- 7) K. Hayashi, M. Ohsugi, M. Kamigaki, B. Xia, and K. Okuyama: *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5**, 7, J9-J12 (2002).
- 8) T. Iwaki, Y. Kakihara, T. Toda, M. Abdullah, and K. Okuyama:

-
- J. Appl. Phys.* **94**, 10, 6807-6811 (2003).
- 9) F. Iskandar, H. M. Lee, T. Toda, T. Iwaki, and K. Okuyama: *J. Magn. Magn. Mater.* Last Updated: Dec 2, (2005).
- 10) F. Iskandar, T. Iwaki, T. Toda, and K. Okuyama: *Nano Letters*, **5**, 7, 1525-1528 (2005).
- 11) T. Toda, K. Hayashi, and K. Okuyama: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **45**, 10, 697-701 (2008)
- 12) K. Hayashi, T. Toda, K. Iwasaki, and S. Ishitani: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **43**, 2, 98-103 (2006).

第 2 章

ポリオール法による高保磁力をもつ FePt ナノ粒子の合成

2.1 緒言

記録媒体の高密度化は近年目をみはるものがあり、特に磁気記録媒体は 1995 年以来年率 100% 近くの伸びで記録密度が増加されていて半導体デバイスと競い合っている。近い将来には単位平方インチ当たり 1 T バイト (1 Tbps) のハードディスクが実現しそうな勢いである。現在のハードディスクの記録密度は 40 Gbps であるが、これに用いられている磁気記録媒体はスパッタ法による Coca 薄膜が主流で、また、2005 年には垂直磁化膜の形成により単位平方インチ当たり 100 Gbps の実現も夢ではない勢いである。1 Tbps までの超高密度磁気記録媒体の創製には、磁気記録ユニットとして従来型の薄膜法では形成不可能であり、粒子径としてはシングルナノ領域で、粒子径の良く揃った超微細な強磁性ナノ粒子を適用することで達成される可能性がある。しかしながら、磁性粒子がナノオーダーまで小さくなるとその体積の減少により磁気モーメントが熱揺ぎをおこし、磁気記録情報の消滅が生じるため熱安定性低下の問題が生じてくる。2000 年に IBM の S. Sun らにより磁気異方性の大きいシングルナノ領域の粒子径分布の良い磁性ナノ粒子が湿式法によって合成され、このナノ粒子の自己組織化による垂直磁化膜を形成させることによって次世代の磁気記録媒体としての可能性を提案されて以来、FePt、Co、CoPt、FePd やバリウムフェライトなどの

磁気異方性の大きな磁性ナノ粒子の開発研究が盛んに行なわれてきた。

他方、磁気記録媒体の開発とともに、数十ナノ領域の微細なグレインをもつ磁気媒体薄膜の研究も盛んに行なわれ、高保磁力と低い磁化を持ち、さらに近接グレインと磁気交換相互作用が小さいことが磁気記録媒体での高密度化に要求される課題でもある。磁性ナノ粒子が約 3nm の大きさになると、これは数 100 個ほどの原子で構成されると考えられるが、このナノ粒子をうまく自己組織化することで記録容量が 1 Tb/in^2 の大きさまでの磁気記録媒体をつくることができると予測されている。¹⁾ このような背景の中で、FePt ナノ粒子は超高密度の磁気記録媒体を開発できる最も有力な候補に挙げられている。この FePt は化学的に安定で非常に大きな磁気異方性をもっている ($\sim 6.6 \text{ J/m}^3$) ため、3nm のまで粒子径が小さくなくても熱安定性は維持されることが実証されている。²⁾ FePt ナノ粒子は室温で 9kOe までの保磁力を持つことが報告されているが、低温では 2 倍近くに増加する。この FePt ナノ粒子の保磁力は Fe と Pt のプレカーサ比を変化させることで容易に制御でき、すなわち、Fe と Pt の組成比率を変えることで可能となる。湿式法により合成された FePt ナノ粒子は結晶性のみならず保磁力も小さいため、合成直後の FePt ナノ粒子を種々の温度で後加熱処理を行って調製する必要がある。Sun らは高温で熱処理した FePt ナノ粒子の磁性は 10 年以上も安定であると予測している。³⁾

Sun らによって提案された FePt ナノ粒子合成方法⁴⁾では、合成プレカーサに揮発性をもつ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が用いられているが、合成する前から組成比の定まった FePt ナノ粒子を予め正確

に予測して合成することはかなり困難である。本研究では、粒子径が 3nm から 10nm までにおたる FePt ナノ粒子の合成をポリオール法で合成したが、Fe と Pt それぞれのプレカーサを加熱し、核生成する直前に互いに混合することで、均一な粒子を得ることを試みた。ポリオール法による貴金属ナノ粒子合成はこれまで試みられているが、本研究では粒子径分布に優れ、かつ凝集しない FePt ナノ粒子の合成法を見出した。これらの合成された FePt ナノ粒子を高温でアニーリング処理して磁気測定を行い、粒子径はシングルナノの領域のままであるが、室温にて 10kOe の非常に大きな保磁力を得ることができた。

2.2 実験

ポリオール法による FePt ナノ粒子合成実験に用いた試薬は下記のものである。特級エチレングリコール CH(関東化学製)、特級鉄アセチルアセトナート $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (関東化学製)、白金アセチルアセトナート $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (添川化学製)、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$ 、 $M_w = 177$ (花王試薬 No. 23) および水酸化ナトリウム NaOH (シグマアルドリッチ製) である。合成された FePt ナノ粒子はプレカーサ濃度を変化させて行った。合成実験の一例を下記にしめす。四つ口付きフラスコである反応容器に、Fe プレカーサとして試薬 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を 369mg、エチレングリコール中溶解した NaOH 濃度が 0.5N の溶液 33mL、ジメチルアミノエチレンオキシド 1.0g と 200mL のエチレングリコールをアルゴンガス中で置換したグローブボックス中で挿入した後、マグネティック攪拌機で十分に攪拌して溶解させた。この溶液をア

ルゴンガス流通下のもとで 160℃まで加温した。次に、もう一方の Pt プレカーサーも同様に下記の操作により作製した。Pt(acac)₂ を 238mg、0.5N の NaOH エチレングリコール溶液 17mL とアルゴンガス雰囲気中でエチレングリコール 100mL に入れ、攪拌しながら 120℃まで昇温した。これらのそれぞれの組成比を表 2.1 に示した。

Table 2.1 The concentrations of precursors for preparing samples

Sample	A	B	C	D	E
EtGl (ml)	300	300	300	300	300
Fe(acac) ₃ (mM)	2.11	3.48	3.99	4.40	4.16
Pt(acac) ₃ (mM)	2.17	2.01	1.94	2.01	1.01
KAO No.23 (mM)	39.55	30.13	37.66	20.72	39.55
NaOH 0.5N (mL)	15	50	50	0	50

EtGl = Ethylene glycol

これらの 2 つの溶液を混合した後、激しく攪拌しながら 180℃まで昇温させていくと溶液の色は褐色から灰色さらに黒色となった。この混合物は 198℃でエチレングリコールの還流を行いながら 2 時間保った。この FePt ナノ粒子合成の還流温度はエチレングリコールの沸点であり、Sun ら³⁾の用いた溶剤のジオクチルエーテルの沸点である 298℃の還流温度よりもはるかに低い温度で合成が可能であった。また、Sun らの方法^{3), 4)}と異なる点は還元剤が溶剤であり、Fe と Pt のそれぞれのプリカーサーを別々に異なる温度で調製してから混合することである。合成された FePt ナノ粒子の精製および回収は、まず、ドデカンチオールで表面改質してヘキサン中に溶媒抽出し、エタノールで洗浄した後、遠心分離を行ってナノ粒子固形分を求めた。

合成された FePt ナノ粒子の特性評価として、X 線回折パターン (XRD) を理学電気の RINT-2200V で記録して求めた。合成した FePt サンプルの Fe と Pt 元素の組成比はセイコー電子の SPS-4000 を用いる ICP 分析により求めた。磁化の測定には Quantum 社の MPMS 超伝導量子干渉装置 (SQUID) を用い最大 25T の印加磁場で求めた。ナノ粒子の観察には日本電子製の JEOL JEM-2010 の透過電顕 (TEM) を用いた。

2.3 結果および考察

2.3.1 ポリオール法による FePt ナノ粒子の合成

本 FePt ナノ粒子のポリオール法合成にはアセチルアセトナート金属錯体の還元反応に NaOH の添加を行って実験したが、NaOH が存在しないと FePt の生成が早くなり凝集されやすいことが観察されたため、NaOH を添加した。このメカニズムは良く判っていないが、NaOH の添加により FePt ナノ粒子表面の電荷が大きくなり電荷の反発によって凝集を防ぐことができたと考えられる。通常のポリオール法での貴金属ナノ粒子合成用分散剤には高分子分散剤であるポリビニルピロリドン⁵⁾が用いられてきたが、我々は新しく N,N-ジメチルアミノエトキシエタノールを FePt ナノ粒子の表面修飾剤として用いた。このアミン化合物はナノ粒子間の凝集を防ぐばかりでなく、FePt ナノ粒子への Fe や Pt の付着を防ぎ、さらなる結晶化を停止する働きがある。さらに、ナノ粒子表面に安定な錯体を形成し、他の金属原子の結合を抑制するため、より均一なナノ粒子が生成されることとなる。

図 2.1 には FePt ナノ粒子サンプル B の TEM 写真を示した。図中 (a) はアニーリングする前のもの、(b) はアニーリング後の

ものである。

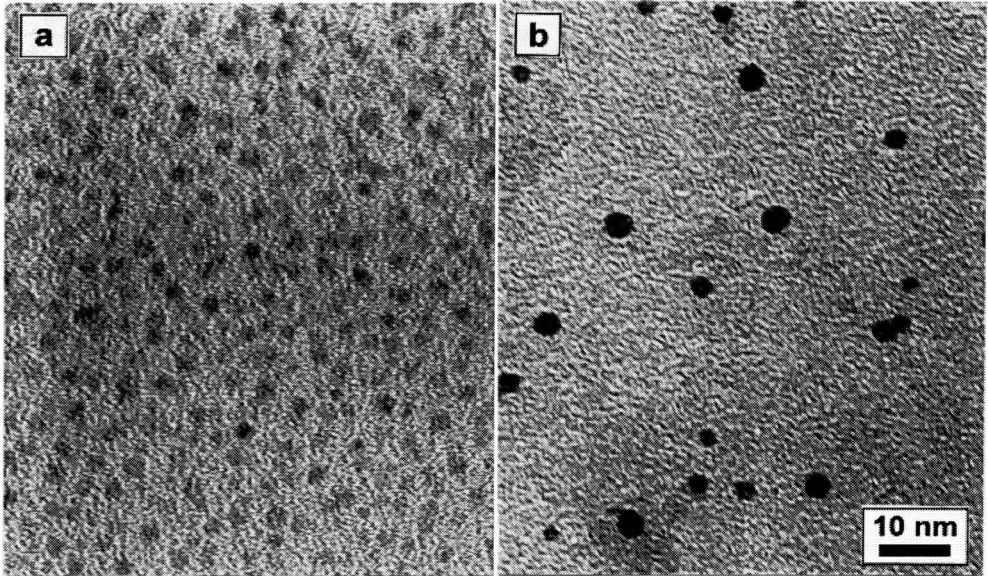


Fig. 2.1 TEM pictures of FePt sample B : (a) as-grown and (b) annealed at 580°C.

TEM 観察用サンプルの調製は、合成した FePt ナノ粒子に 3-メトキシプロピルアミンを添加した水分散スラリーを作製し、TEM 観察用グリッドに担時させた。アニーリング FePt ナノ粒子はアニーリング前のナノ粒子に加熱処理を施して、同様に TEM 観察したが、この FePt ナノ粒子の調製は加熱処理後のサンプルを分散剤とともに水に分散させたスラリーとし、新しい TEM グリッド上に担時させて観察した。アニーリングした FePt ナノ粒子の TEM 観察像は粒子の数が少ないが、TEM グリッド上のアニーリング前の FePt サンプルを観察後、そのまま直接アニーリングして再び TEM 観察することは出来なかった。アニーリング前の FePt ナノ粒子は綺麗に分散

し凝集は見られないが、粒子径は揃って 3nm の大きさである。このことは、本研究で開発した合成法は IBM 法³⁻⁵⁾と同様に、約 2~3nm の粒子径をもつ均一な FePt を生成する手法を提案するものである。アニーリング後では FePt ナノ粒子の粒子径は少し大きくなり 3~4nm を示した。

表 2.1 に示されるプレカーサにより合成された FePt ナノ粒子 5 個のサンプルの組成は ICP 分析によって決定されたが、それぞれの組成は (A) $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ 、(B) $\text{Fe}_{47}\text{Pt}_{53}$ 、(C) $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ 、(D) $\text{Fe}_{61}\text{Pt}_{39}$ 、(E) $\text{Fe}_{76}\text{Pt}_{24}$ である。この FePt ナノ粒子の Fe と Pt の組成の変化は 2 種のプレカーサである Fe および Pt を混合するそれぞれのモル濃度を変えることから求めることができる。Sun らによる $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いる FePt ナノ粒子合成法では FePt 中の Fe の組成は反応液中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分率に比例しないことが示されている。この直線性からのずれは $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が高濃度の時に顕著である。というのは、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は揮発性であるため、反応槽のガス相にも存在し、また分解速度も遅く $\text{Pt}(\text{acac})_2$ の還元速度に一致しないことが原因である。⁴⁾ したがって、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を多く使用するにつれて、FePt ナノ粒子の形成に重要な作用をする Fe の役割が低下することを示している。これは Fe 源として $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の代わりに $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を用いた理由である。図 2.2 は $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のモル分率を横軸にとし、合成された FePt ナノ粒子の組成比表示として $\text{Fe}_x\text{Pt}_{(100-x)}$ の x を用いて表し、 x が Fe モル分率に比例してくることを示している。

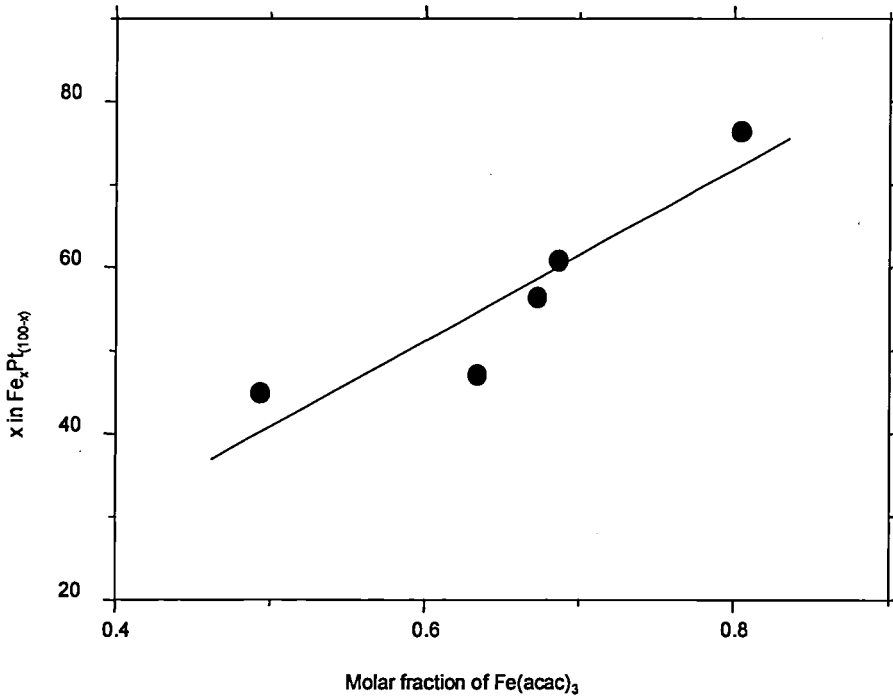


Fig. 2.2 Effect of Fe(acac)₃ concentration on the fraction of Fe (value of x in Fe _{x} Pt_(100- x)) in the FePt particles.

2.3.2 FePt ナノ粒子の粒子性状および合金組成と L1₀ 相

数種の FePt ナノ粒子サンプルの XRD パターンを調べると興味ある特徴が示された。図 2.3 に示されるように、アニーリングする前の FePt ナノ粒子サンプルはブロードなピークを示し、化学的に不規則な fcc 構造体であることを現している。やはり 198°C での合成では化学的に規則化された fct 相への変態はされないことがわかった。この fct 相へは合成後の FePt ナノ粒子を 580°C でアニーリングすると相変換されるが、図 2.3 に示されるように、シャープなピークを示し、fcc 相から fct 相へ変換されることが示された。アニーリング後のサンプル C の結晶性はサンプル A よりも優れていることがわか

った。

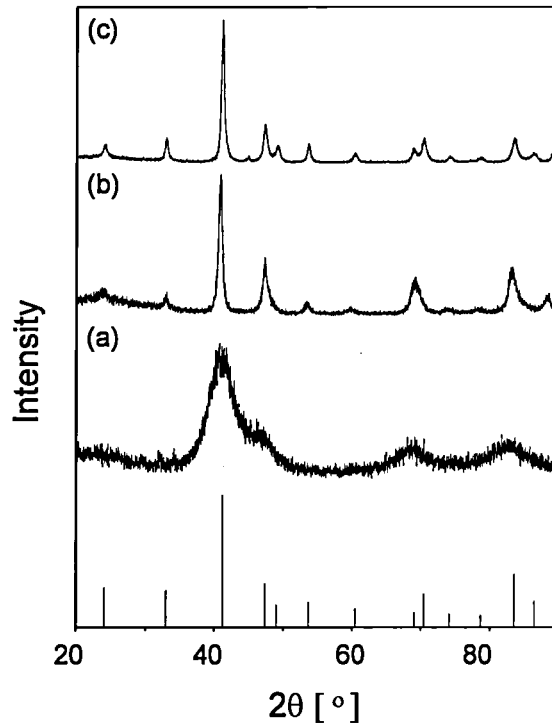


Fig. 2.3 The XRD patterns of as-grown sample (a) and annealed sample A (b) and annealed sample C (c).

我々は Fe と Pt の組成比の異なる即ち図 2.2 の x の値の異なるサンプルの XRD パターンを求めた。一般に最初に Fe 含有量が増加すると結晶性も増加してくるが、それからさらに Fe が高い含有率まで増加すると逆に結晶性は減少してくる。このことは Sun ら³⁻⁵⁾によっても報告されている。

図 2.4 に XRD ピークの高さの値を Fe 原子の比率 x に対してプロットした。横軸 x が 60 以上の時、XRD ピーク値は x には依存しない。 $x = 60$ の時、 x に対して XRD ピーク測定値のガウス分布曲線にフィッティングさせると、 $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ 化合物に対して最も高い結晶性を与えた。

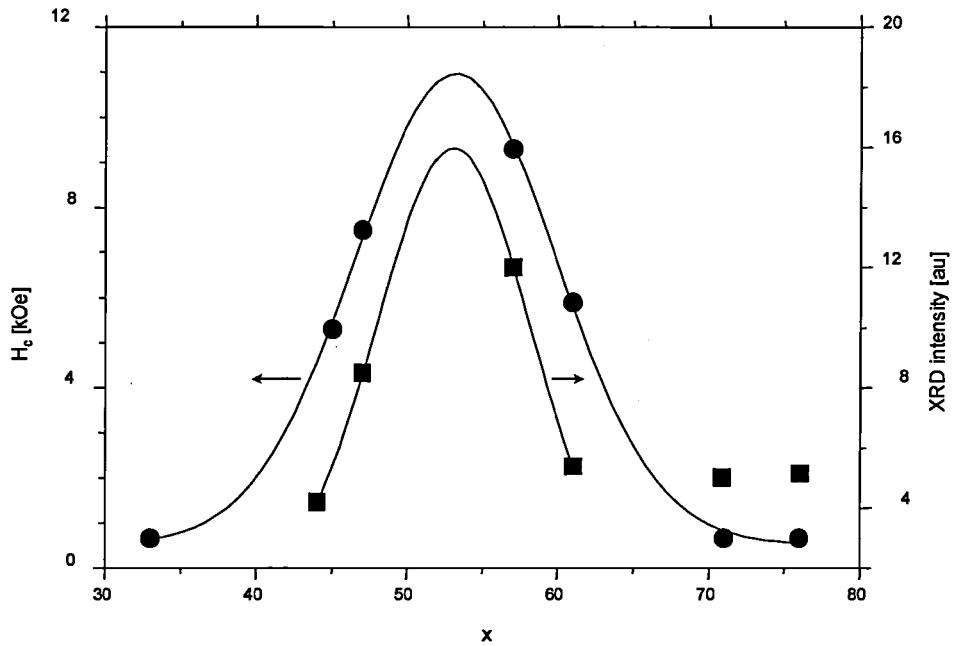


Fig. 2.4 Effect of fraction of Fe in the FePt samples on the coercivity and crystallinity (the intensity of reflection peaks).

2.3.3 磁気特性

アニーリング処理した FePt ナノ粒子サンプル A、B および C に対して室温で SQUID 測定装置を用いて磁気ヒステリシス曲線を求めると図 2.5 のようになった。サンプル B とサンプル C のヒステリシス曲線の形は単一ではなく 2 種の磁性相から構成されている二層挙動⁶⁾を示していると考えられる。特にサンプル C ではかなり顕著に現れていた。

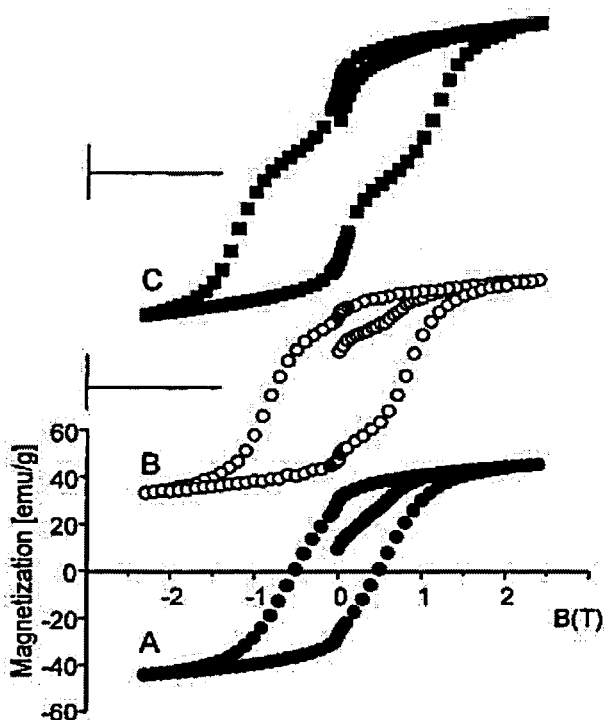


Fig. 2.5 The magnetization curves of FePt nano-particles samples A, B and C at room temperature.

二相磁気構造システムはソフト磁性体からなるアモルファス相に磁性体がランダムに分散するナノ磁性コンポジット構造体の場合にしばしば見受けられる。しかしながら、この現象は図 2.4 の XRD 解析パターンに見られるように、ナノコンポジット形成によるものではないと考えられる。この FePt ナノ粒子本来の磁気ヒステリシス曲線を得るには FePt ナノ粒子サンプルが飽和磁化に到達するまで印加磁場を加える必要がある。Sun らの実験では、磁化測定に $\pm 5\text{T}$ まで大きさの磁場を印加して測定した FePt ナノ粒子サンプルのいずれにも磁気二相挙動は観察されなかった。^{4), 8)} 我々の実験装置では装置の性能により、最大印加磁場が $\pm 2.5\text{T}$ しか適用できないため、この磁場強度では、FePt ナノ粒子サンプルの全ての磁

気モーメントは磁場印加によって完全には配列しなかったと推察される。いくらかの磁気モーメントは無秩序な状態で存在し、それはソフト磁性体のような（無定形に近い）構造をとることに起因するが、典型的な二相挙動を示すものである。さらに低い印加磁場で行うと、本 FePt ナノ粒子サンプルのヒステリシス曲線はさらに異なってくると考えている。⁹⁾

また、保磁力 H_c は FePt ナノ粒子の Fe および Pt の組成によって異なることがわかった。最初は Fe の濃度である x の値とともに保磁力は増加し、さらに x の値が増加すると今度は保磁力が減少する傾向を示し、XRD でのピーク値の挙動とよく一致している。図 2.4 に示される曲線のように、保磁力は Fe 含有率に依存して変化する。これらのデータをガウス分布関数で近似すると FePt の保磁力ピーク値が組成として $Fe_{53}Pt_{47}$ で生じた。この値は XRD でも得られた最も高い結晶性をもつ組成である。したがって、我々は保磁力が結晶性に関連し、保磁力は結晶性とともに増加すると結論づけた。

我々は Sun らの実験と異なるが、Fe および Pt は類似したプレカーサを用いているものの、結晶性のみならず、保磁力も Fe 含有率 x が 50% 以上のところでピーク値が得られことは新しい発見であるが、この正確な理由は明らかではない。しかしながら、ピーク値を示すこの x の値はサンプル中の Fe と Pt のそれぞれの全原子体積が同程度と仮定した場合に相当していることには興味がある。Fe の原子体積 ($7.1\text{cm}^3/\text{mol}$) は Pt の原子体積 ($9.1\text{cm}^3/\text{mol}$) よりも小さいためである。類似した全原子体積を仮定すると、下記が成立する。 $x \nu_{Fe} = (1-x) \nu_{Pt}$ ここで ν_{Fe} と ν_{Pt} はそれぞれ Fe および Pt の原子体積である。この計算により $x = 56$ が得られた。即ち、FePt の

最も結晶性の高い状態での Fe 原子の数は Pt 原子の数よりもわずかに多くなることが実験的にも確かめられた。

次に、FePt ナノ粒子 A、B および C について、外部磁場をかけた場合 ($H=100\text{Oe}$) とかけない場合 ($H=0\text{Oe}$) の磁化の低温からの温度変化を求めた。この結果を図 2.6(a)に示した。

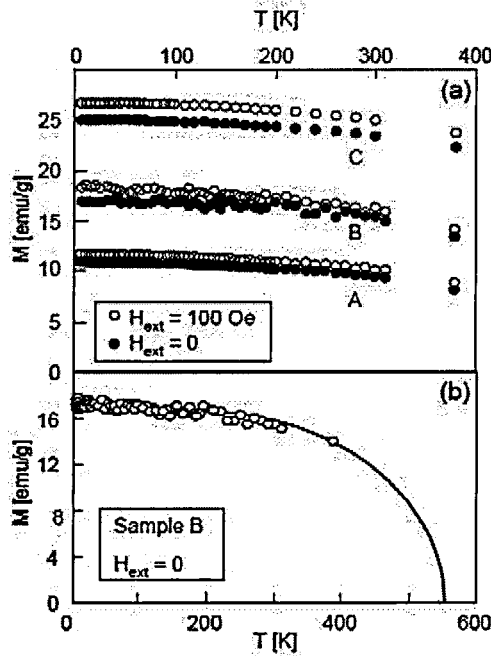


Fig. 2.6 (a) The dependence of magnetization on temperature for samples A to C at zero external magnetic field (solid circle) and external magnetic field 100 Oe (open circle). (b) Curie-Weiss fitting of the experimental data of samples A to C at zero external magnetic field.

外部磁場が無い場合の磁化の温度曲線は次のキュリーワイエスの法則¹⁰⁾に従うことがわかった。

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \tanh \left[\frac{M(T) T_c}{M(0) T} \right]$$

一例として、我々は上記の式を用いてゼロ磁場でのサンプル

ル A、B、および C の磁化曲線を近似させ、図 2.6(b)にその近似曲線と実験データを示した。この曲線から、キュリー温度を推算することができ、サンプル A、B および C に対して、それぞれ 455K、512K および 597K となった。磁化値のみならずキュリー温度も Fe の組成の増加によって増加する。100Oe の磁場を印加した FePt サンプルの磁化は磁場印加しないものと比較して著しい変化はなく、わずかに 1~2emu/g ほど増加したにすぎなかったが、Fe 含有率が大きいものほど大きくなった。FePt ナノ粒子の SQUID による磁気測定はヒステリシス曲線の温度依存性を決定つける。FePt サンプル A、B、および C の結果を図 2.7 に示した。

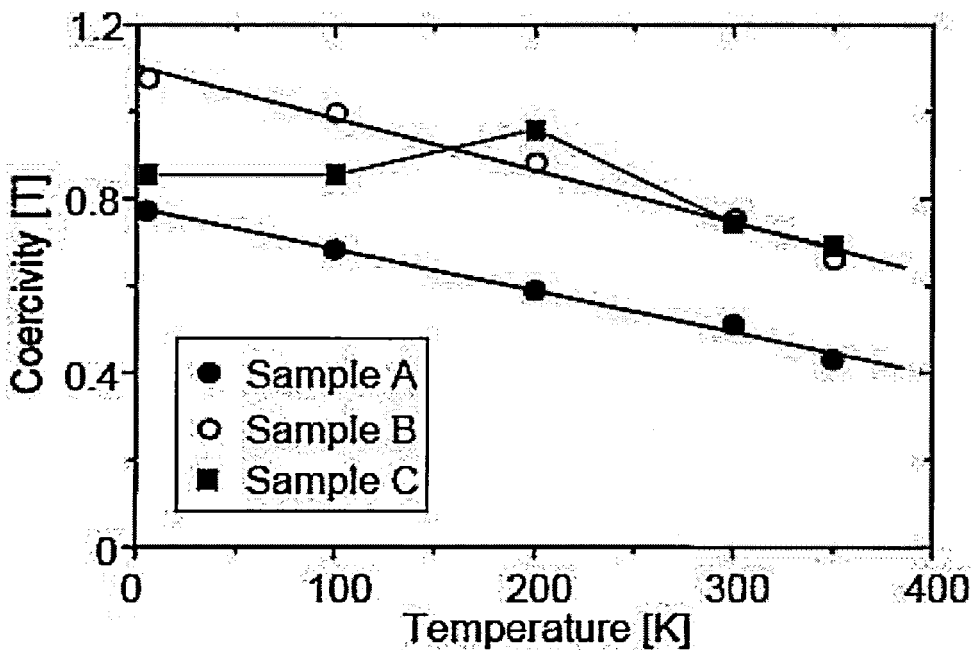


Fig. 2.7 The effect of temperature on the coercivity of A (solid circle), B (open circle) and C (solid square). Lines in A and B are derived by linear fitting. In C, line is given by connecting the experimental data.

サンプル A および B の保磁力 H_c は温度が低温から上昇するにつれて、配向した磁気スピンのランダムに運動するため、直線的に減少するが、サンプル C では温度が 200K までは最初は増加し、それからさらに温度が増加するにつれて減少する。典型的な二相系の場合には保磁力が温度とともに増加することが一般的である。^{11), 12)} 低温においてサンプル C の磁気モーメントは硬直的であるため、低温では見かけ上は二相挙動を示し、温度とともに保磁力が増加すると考えられる。一方、高温になると、磁気モーメントは動き易くなり（配向し易い）サンプル C は実際の単相挙動を示し、保磁力は温度の増加とともに減少してくる。高温での単相挙動と低温での二相挙動は SmCo サンプルにて Leslie-Pelecky と Schalek によって既に観察されている。また、Zen らもまた、高温度でアニーリングした FePt サンプルは低温でアニーリングしたものよりも、低温度では低い保磁力を示すこと示している。

2.4 まとめ

単分散で凝集しない粒子径 3nm の FePt ナノ粒子が溶液法により鉄アセチルアセトナート $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、白金アセチルアセトナート $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、苛性ソーダの溶解した還元剤および溶剤としてのエチレングリコール、およびナノ粒子表面に修飾剤として結合し分散作用をする N, N'-ジメチルアミノエトキシエタノール $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$ （花王試薬 No. 23）を用いて合成された。Fe 含有率を x とした FePt ナノ粒子の組成 $\text{Fe}_x\text{Pt}_{(100-x)}$ にて、 x はプレカーサ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の濃度に比例することが得られた。また、合成した FePt ナノ粒子を 580°C でアニーリング処理すると、FePt の組成が $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ のとき保磁力 H_c

が室温にて 10kOe という大きな値が得られた。この組成のとき最も規則化された構造が示されることがわかった。また、この組成の FePt のキュリー温度は 597K で熱的にも安定であることが判明した。

2.5 引用文献

- 1) D. Weller and A. Moser: *IEEE. Trans. Magn.*, **35**, 4423 (1999).
- 2) T. J. Klemmer et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2220 (2002).
- 3) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser: *Science*, **287**, 1989 (2000).
- 4) S. Sun, E. E. Fullerton, D. Weller, and C. B. Murray: *IEEE Trans Magn.*, **37**, 1239 (2001).
- 5) S. Sun, S. Anders, H. F. Hamann, J. U. Thiele, J. E. E. Baglin, T. Thomson, E. E. Fullerton, C. B. Murray, and B. D. Terris: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2884 (2002).
- 6) D. L. Leslie-Pelecky and R. L. Schalek: *Phys. Rev.*, **B 59**, 457 (1999).
- 7) A. Hermando, P. Marin, M. Vazquez, J. M. Barandiaran, and G. Herzer: *Phys. Rev.*, **B 58**, 366 (1998).
- 8) H. Zeng, S. Sun, T. S. Vedantam, J. P. Liu, Z. R. Dai, and Z. L. Wang: *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2583 (2002).
- 9) Y. Xu, Z. G. Sun, Y. Qiang and D. J. Sellmyer: *J. Magn. Mater.* (to be published).
- 10) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed (Wiley, New York, 1996).
- 11) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3327 (1989).

- 12) K. Suzuki and J. M. Cadogan: *Phys. Rev.*, **B 58**, 2730 (1998).

第 3 章

FePtAg ナノ粒子の合成とアニーリング温度の低減

3.1 緒言

規則構造の $L1_0$ 相をもつ FePt 磁性体は、大きな磁気異方性 ($K_u > 7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$) をもつためシングルナノサイズの大きさのナノ粒子まで微細化されても室温の温度領域にて非常に大きな強磁性を示すため、近年、注目されている先端機能材料である。この FePt 磁性体ナノ粒子を用いて自己組織化させた薄膜形成を行い、ナノ粒子 1 個が 1 記録単位として機能させることにより、次世代の 1 平方インチあたり 1 T ビットをもつ超高密度磁気記録媒体の記録素子として適用されうるため、特に注目されている。¹⁻⁷⁾

液相プロセスで合成される FePt ナノ粒子は通常は常磁性を示し、fcc 構造をもつ。強磁性の FePt ナノ粒子にするためには、即ち、 $L1_0$ 相をもつ fct 構造にするためには、FePt ナノ粒子は、第 2 章で述べたように、一般的に約 600°C の高温でアニーリング処理を施さねばならない。Sun ら¹⁾により、アニーリング処理された FePt ナノ粒子を用いて超高密度の磁気記録媒体形成を実証するためのモデル実験が報告されたが、彼らは粒子径の良く揃った FePt ナノ粒子を自己組織化させた FePt ナノ粒子細密充填薄膜を形成し、 600°C でアニーリング処理を施し、 $L1_0$ 相 FePt 粒子を得た。しかしながら、 550°C 以上の高温では FePt ナノ粒子はシンタリングして粒子径はランダムとなり、細密充填構造の壊れた不規則な配列をした薄膜となることがわかった。

多くの研究が FePt ナノ粒子のアニーリング温度の低下について行われてきたが、配列した FePt ナノ粒子が崩壊を始める温度より低温度で fcc 相から fct 相への変態を行わせること、即ち、FePt ナノ粒子表面を覆っている有機分散剤が高温で分解してしまう前に結晶変態を行わせることを狙って行われてきた。⁸⁻¹²⁾ そして、スパッタリングによる FePt 磁性薄膜の形成実験にて FePt に Au や Ag および Cu などの第三元素を添加することにより 600°C よりも低いアニーリング温度で FePt の強磁性相である L1₀ 相の形成を効果的に行った。^{8),9)} また、FePt ナノ粒子系での第 3 元素の添加実験にて、Harrell ら¹⁰⁻¹⁴⁾ により、Ag や Au の金属原子の添加によって規則化温度を大幅に低下させることができたことが報告されたが、しかしながら、Pd、Cr および Cu などを FePt ナノ粒子に添加すると、逆に FePt ナノ粒子単独での規則化温度より上がる。Harrell やその共同研究者^{15), 16)}によると、Ag や Au の添加によって FePt ナノ粒子を工業的スケールで生産することに大変興味があると発表されたが、この方法は、L1₀ 相の FePt ナノ粒子を得るために必ず要求されるアニーリング温度の低下を実現させることができるからである。しかしながら、Harrell らによって提案された合成方法はプレカーサとして揮発性物質であるカルボニル鉄 Fe(CO)₅ を用いる方法であり、FePt ナノ粒子合成のための還元反応温度として 298°C という高温度を必要とするが 198°C でまでに低温化させた。

本研究では、第 2 章にて記載した FePt ナノ粒子合成法²⁾ をそのまま適用して、第三元素として Ag をもちいて FePtAg ナノの合成を行った。FePtAg ナノ粒子の合成温度の低下とまたさらに合成された FePtAg ナノ粒子のアニーリング温度の

低下は FePt ナノ粒子を工業的なスケールで製造する際に適用できる極めて重要な合成プロセスとなる。さらに、合成ナノ粒子を高温度でアニール処理する処理温度によって FePt ナノ粒子と FePtAg ナノ粒子の磁気特性の違いが顕著に現れ、その相違を ESCA 測定によって調べた。この ESCA 測定では、特に FePt ナノ粒子に含まれる Ag 元素の濃度を詳細に追跡した。

3.2 実験

本研究で用いた材料は下記である。エチレングリコール $\text{CH}_3(\text{OH})\text{CH}_3(\text{OH})$ (関東化学) 鉄 (II) アセチルアセトナート $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (関東化学)、白金アセチルアセトナート $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (添川化学)、銀アセチルアセトナート $\text{Ag}(\text{acac})$ (シグマ・アルドリッチ)、N, N'-ジメチルアミノエトキシエタノール $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$ (花王試薬 No.23)、苛性ソーダ NaOH (シグマ・アルドリッチ) である。FePtAg の合成には Fe プレカーサとして $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 1.60g、1.0N の NaOH を溶解したエチレングリコール 20ml、アミン化合物であるジメチルアミノエトキシエチレンオキシド 1.5ml を 630ml のエチレングリコールを入れた 4 つ口付きフラスコに注ぎ、不活性ガスの Ar をパージして激しく攪拌しながら溶解させる。このプレカーサは 140°C まで昇温した後、 $\text{Ag}(\text{acac})$ 0.1g を添加し、さらに 150°C に保つ。他方の Pt プレカーサ 100ml としては $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 800mg、 NaOH を 20ml、アミン 1.5ml を添加し溶解したもので、同様に Ar ガス中で約 120°C に加温した。これらに 2 種のプレカーサを一気に混合して攪拌し、昇温すると 180°C 付近でプレカーサ液の色は灰色から黒色へと変化し、還元反応が開始され

た。さらに、この変色したプレカーサを 198℃で 2 時間還流して還元反応を完結させた。この方法の特徴は Sun らの方法と異なり、298℃よりも低温度で合成できることと、さらに Fe と Pt のプレカーサを 2 種類調製して、還元反応直前で混合することにより均一な核生成を行うことができることである。

合成された FePtAg ナノ粒子の精製は下記にて行った。まず、3-ラウリルプロピルアミンを加えた後にヘキサンへの溶剤抽出によって反応液溶剤のエチレングリコールを取り除いた。そして、TEM 観察を行うために、このヘキサン溶液はカーボンコートされた TEM 観察用グリッドに滴下し、ヘキサンの溶液を室温で蒸発制御することにより TEM 観察用ナノ粒子サンプルとした。また、この FePtAg のヘキサン分散液にエタノール水混合液を加えると沈殿が生じるが、この沈殿を遠心分離することによって、溶剤を分離し、再び新たにヘキサンを添加して分散し、また、アルコール/水を加えて沈殿させてから遠心分離を行ない、これらを数回繰り返すことにより、FePtAg の精製を行なった。この沈殿物を回収し乾燥し粉末状にした後、アニーリング処理を施した。アニーリング処理は 300℃から 600℃の間の各温度にて、15% H₂ 含有アルゴンガス雰囲気中で、30 分間、加熱炉を用いて行なった。

FePtAg ナノ粒子の X 線回折を行なって求めた XRD パターンは理学電気 RINT-2200V を用いて記録された。FePtAg サンプルの Fe、Pt および Ag の組成分析はセイコー SPS-4000 ICP 分析計を用いて行なった。また、アニーリング処理した FePtAg サンプルの磁気特性はクオントム社の Quantum Design MPMS 超伝導量子干渉装置 (SQUID) を用いて ±5T の印加磁

場のもと室温で求めた。合成サンプルの TEM による観察は日立 HF-2000 を用い、200kV の加速電圧にて行なった。

また、ESCA 測定は島津製 ESCA-3500 (KRATOS) を用い、直径 8mm の ESCA 測定用セルに FePtAg ナノ粒子サンプルを 0.1mm 程度の厚みにパウダー状態でマウントして求めた。Ar イオンによるエッチング条件は印加電圧 0.6kV、エミッション電流が 50mA である。Ar イオンエッチング速度は SiO₂ サンプルに対して深さ方向に 1 分間に 800 Å ほど削ることが検定されていて、FePt サンプルに対してもほぼ同様の速度でエッチングすると換算した。各温度でアニーリング処理した FePtAg サンプル表面の各構成元素の濃度はそれぞれの原子の ESCA パターンを示す次のピーク値を調べることによって求めた。Pt 4f; 71.1~71.4eV、C 1s; 530~531eV、Ag 3d; 367.8~368.2eV、O 1s; 530~531eV および Fe 2p; 707~712eV である。これらの ESCA ピークの面積を積算して各サンプル表面での構成原子の濃度を求め、各温度でアニーリング処理された FePtAg ナノ粒子表面や、また、それぞれサンプルの深さ方向にエッチング処理される表面の各構成元素の組成変化を求めることができた。

3.3 結果および考察

3.3.1 FePtAg ナノ粒子の粒子特性

図 3.1 にカーボンコートした TEM メッシュ上に合成直後の FePtAg ナノ粒子を担持して得た TEM 写真を示す。

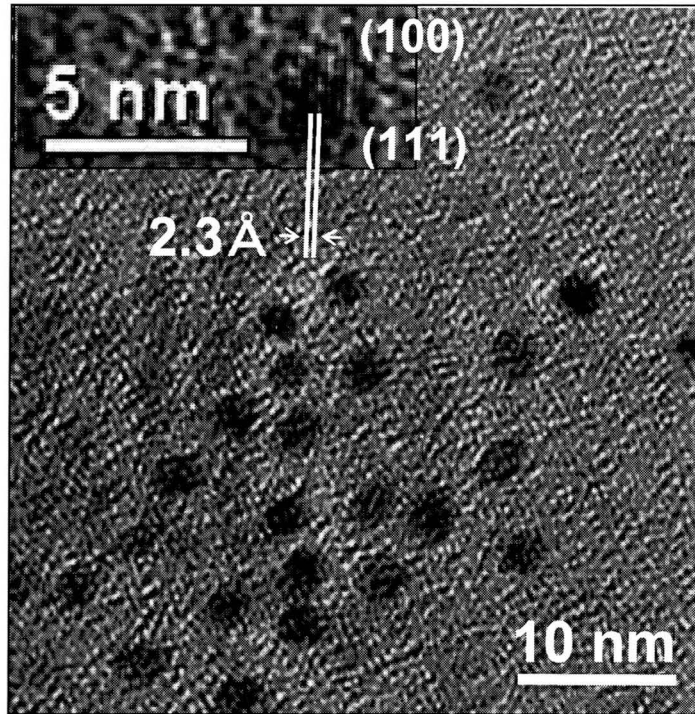


Fig. 3.1 TEM image of highly ordered 3nm diameter FePtAg nano-particles before annealing.

この TEM 写真から、合成した FePtAg ナノ粒子は粒子径がよく揃っていて、平均粒子径は 3nm、形状は球形、それぞれの粒子は六角形状に並んで配列することが判る。このことは、本研究で開発した FePt ナノ粒子の合成方法はシングルナノ領域の均一粒径をもつ FePtAg ナノ粒子の製造法として新たに提案できるものと考えられる。また、HRTEM で観察すると FePtAg ナノ粒子の格子縞が観測されたが、この格子縞は FePt の fcc 構造である 2.3 \AA の (111) 面の格子間隔を示し、単一ドメイン構造をもつ FePtAg ナノ粒子であることが得られた。この格子縞の結果は Sun らや Klemmer らの FePt ナノ粒子に関する研究報告とも一致するものである。^{1), 4)}

3.3.2 Ag 添加による FePt ナノ粒子のアニーリング温度の低下

次に、FePtAg ナノ粒子の結晶構造を調べるために得た XRD パターンを図 3.2(a)に示す。この図では FePtAg ナノ粒子のアニーリング処理する前後のものが示されている。アニーリング処理は前述のように H₂/Ar 還元雰囲気中にて高温度で加熱処理したが、その処理温度を変化することによって結晶構造がどのように変化したかを調べたものである。また、図 3.2(b)には、FePtAg を FePt と比較するため、FePt ナノ粒子の典型的な XRD パターンを示した。これは FePt ナノ粒子を 600℃でアニーリング処理したものである。

XRD 調査結果、図 3.2(a)に示されるように、FePtAg ナノ粒子では全てに Ag 金属に相当する $2\theta = 38^\circ$ のピークが現れた。アニーリング処理する前の FePtAg ナノ粒子ではブロードな FePt と同様の fcc 構造と新たに Ag 金属に起因するピークが存在し、第三元素として添加した Ag は合成直後からすでに単独金属として一部偏析することが確認された。500℃でのアニーリング処理では、図 3.2(b)に示される 600℃で処理した FePt の場合と同様に L1₀ 規則構造が得られた。FePt 単独では 500℃でのアニーリング処理では fcc 構造から完全に fct 構造へと変態することは認められないが、Ag の効果は大きいことが判明した。また、FePtAg のアニーリング温度を 500℃からさらに 400℃、300℃、200℃と低温にまで下げていくと、図 3.2 に示されるように、L1₀ 構造への結晶変態は 300℃といった低温度でも一部生じることが判った。また、FePtL1₀ 構造の (110) ピーク値はアニーリング温度の上昇とともに高い角度にシフトし、この結果は Harrell らの結果とも一致した。即ち、Ag を

添加すると、Ag の添加されない FePt ナノ粒子に対して要求されるアニーリング温度よりも低い温度で $L1_0$ 相に変態できることである。^{10), 11)}

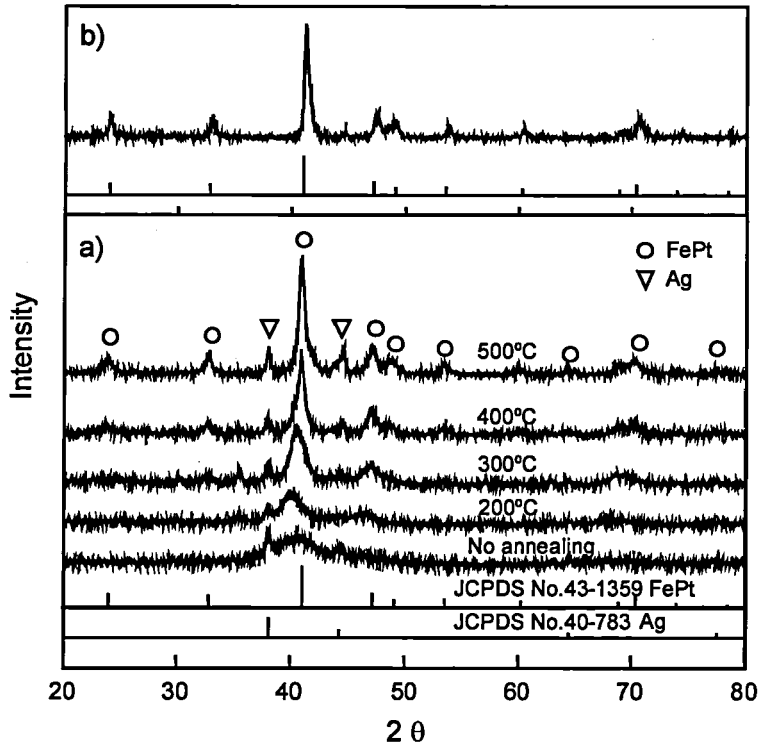


Fig. 3-2 XRD patterns of (a) FePtAg , (b) FePt nano-particles.

後で詳細に述べるが、FePt ナノ粒子を $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ のような低温度でアニーリング処理した後、大気中に取り出すと、大気中の酸素と反応して発火して直ちに燃え尽きてしまい、この FePt サンプルをアニーリング反応管から安定に取り出すことができないが、FePtAg ではこのような発火現象は見られず、極めて安定で容易に取り扱うことができた。

図 3.3 に示される結果は FePtAg ナノ粒子をそれぞれ 350°C と 500°C でアニーリング処理した場合の磁気ヒステリシス曲

線である。

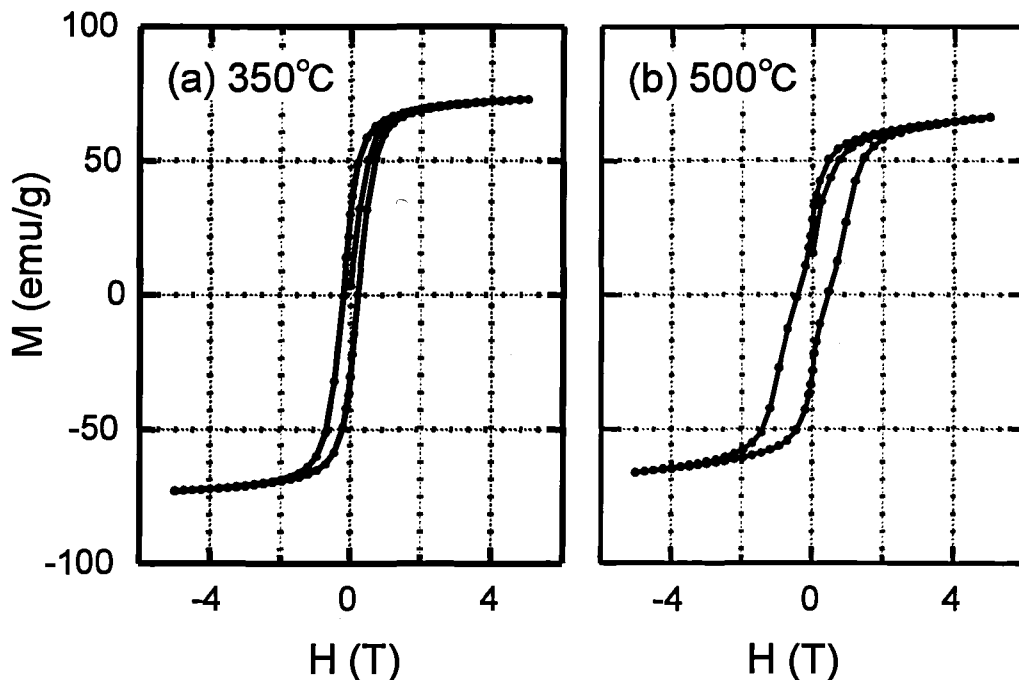


Fig. 3-3 Hysteresis curves of annealed FePtAg nano-particles.

この図から FePtAg ナノ粒子を 350°C でアニーリング処理すると小さなヒステリシスを示すことが判るが、これはこの 350°C アニーリング処理サンプルは fcc 構造から結晶変態して形成される L_{10} 相を一部持っていることを示している。FePt ナノ粒子を 500°C でアニーリング処理すると FePt の L_{10} 相の規則化度がさらに増加するが、その保磁力は 0.4T である。我々は FePtAg ナノ粒子サンプルの保磁力を 0.5T 付近にすることを目的として、FePtAg ナノ粒子合成組成とアニーリング条件を制御してきた。今回の実験では、Fe と Pt および Ag それぞれの原料であるプレカーサの組成を制御し、合成された

FePtAg ナノ粒子の組成比は $\text{Fe} : \text{Pt} : \text{Ag} = 51 : 34 : 15$ であった。前述したように、FePtAg ナノ粒子を低温度（ 300°C 前後）でアニーリング処理しても大気中で安定であることがわかった。FePt ナノ粒子ではこの条件で処理し大気中に戻すと酸化物が形成されることから、Ag の安定化に及ぼす効果が大きいことが判った。この現象は ESCA 研究によってさらに明確となり、詳細については後述する。

図 3.4 に FePtAg ナノ粒子を各温度でアニーリング処理した後の保磁力の処理温度による変化を室温にて測定した値を示す。比較のため、この図には Ag 等を添加していない FePt ナノ粒子単体の室温での保磁力のデータを Harrell の論文から引用して載せている。

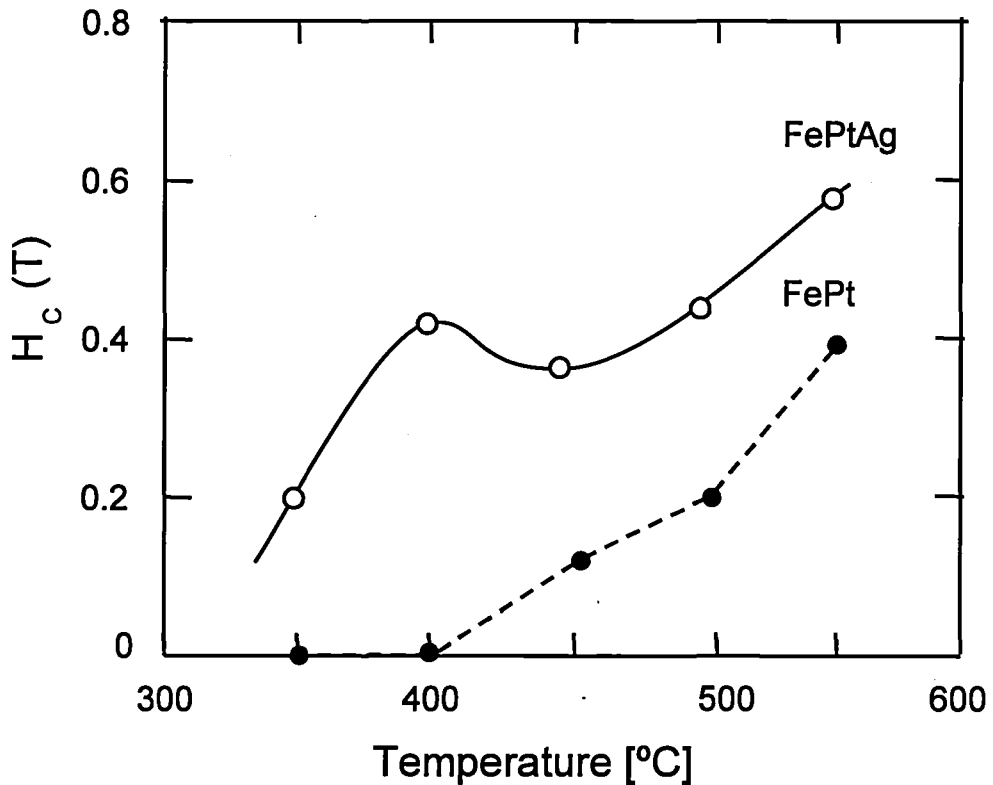


Fig. 3-4 The coercivity of FePtAg and FePt nano-particles.

この Harrell のデータからも 400°C 以下の温度でアニーリングした FePt ナノ粒子は保磁力が 0Oe で、400°C よりも高温で処理しないと強磁性体を得られないことが見いだされている。一方 FePtAg 粒子では 350°C アニーリング処理しても約 0.2T の保磁力を示し、Ag 添加の効果は明らかである。FePtAg ナノ粒子をさらに 400°C の温度でアニーリング処理すると保磁力も 0.4T と著しく増加するが、さらに 450°C 処理では、今度は逆に保磁力は少し減少し、さらにまたアニーリング温度を上昇させると、保磁力は再び増加することが得られた。FePt ナノ粒子では 450°C でアニーリングすると保磁力は現れてくるが、この値は FePtAg の保磁力よりも低い値である。これらの結果より、第三元素として Ag の添加は L1₀ 相をもつ FePt を形成させるためのアニーリング温度を従来の 600°C 付近からかなりの低い温度まで低下させるという著しい効果が認められた。この相変化温度の低下は FePt ナノ粒子の自己組織化膜にて 550°C 以上の温度でアニーリング処理して相変態させる際に見られる FePt ナノ粒子のシンタリングによる配列構造の崩壊や消失を減少させることにもつながると考えられる。

この FePt ナノ粒子の相変化温度の低下に対して次の理由によって説明できる。500°C 以下の低温度でのアニーリング処理では、アニーリングのプロセス中に部分的に L1₀ 相が形成されるが、その際、裸の極めて活性な Fe 原子がナノ粒子表面上に形成され、この Fe 原子が大気に触れると大気中の酸素分子と容易に反応して酸化物を形成する。この反応は不完全にアニーリング処理された FePt ナノ粒子が大気に触れると燃えるという現象である。従って、低温度でアニーリングした FePt ナノ粒子の磁気測定は強磁性が得られず、全く磁性を示

さない。しかしながら、500℃～600℃の高温でアニーリング処理をすると極めて安定な L1₀ 相が完成するため、その結果、酸化に対しても安定な FePt ナノ粒子が形成されることになり、また、アニーリング FePt サンプルを大気中でも安定に保存することができる。

3.3.3 ESCA による FePtAg ナノ粒子における Ag の挙動

FePt ナノ粒子の L1₀ 相変化温度を低下させる際の Ag 原子存在の効果を理解するため、FePtAg ナノ粒子の Ag や他の元素の状態を ESCA によって分析した。図 3.5 は 350℃ から 550℃ の間の各温度でアニーリング処理した FePtAg ナノ粒子の ESCA 分析の結果で、縦軸は FePtAg ナノ粒子表面に存在する Ag 原子の表面濃度、横軸は Ar イオンエッチング時間であり、ナノ粒子の深さ方向の情報を得るものである。但し、FePt ナノ粒子が基板上に並んだ薄膜状態での最表面の情報を得ているのであってナノ粒子 1 個 1 個の表面情報を得ている訳ではないので注意する必要がある。

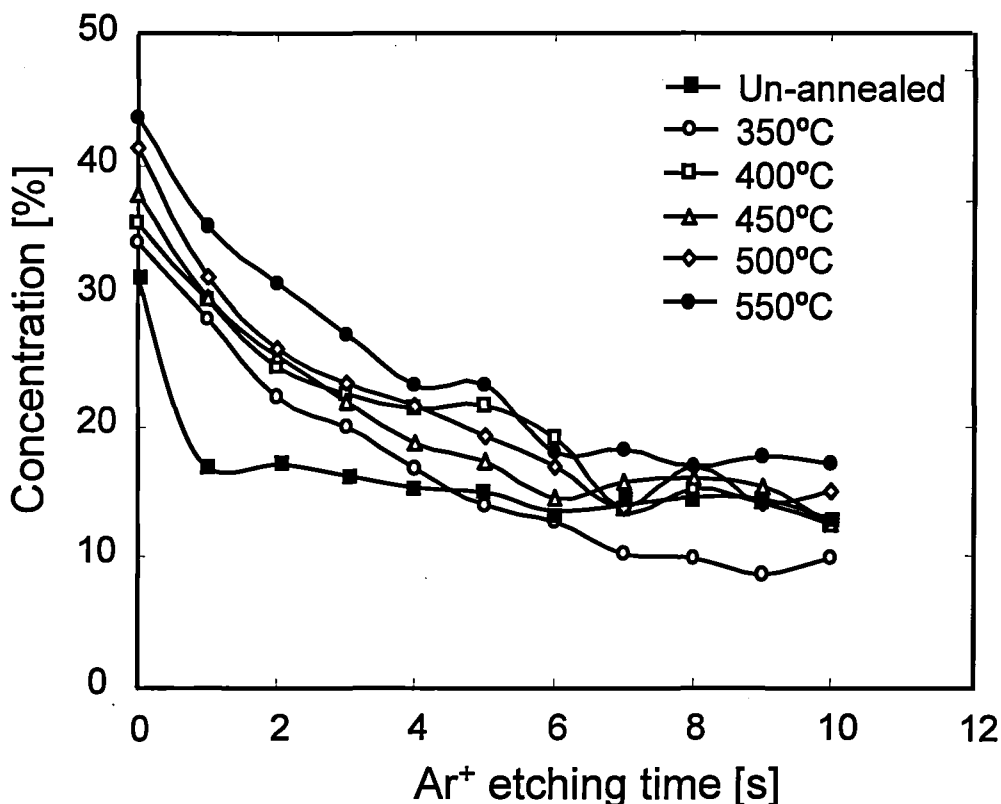


Fig. 3-5 Ag atomic fraction of the FePt nano-particle layers.

図中の Ag 原子の濃度は FePtAg ナノ粒子の表面を構成する各原子の中での値であるが、具体的には Fe、Pt および Ag 原子のなかで Ag の占める割合を示している。これより、Ag 原子はアニーリング処理後においては FePtAg ナノ粒子表面の大部分を占めているが、Ar イオンエッチング処理により、深さ方向に削っていくにつれて Ag は次第に減少してくることがわかる。このことは、Ag 原子は FePtAg ナノ粒子からなる薄膜の表面に局在すること、即ち、膜を形成するナノ粒子 1 個の表面大部分も Ag 原子が覆っていることを示している。また、この Ag 原子が低温でアニーリング処理した FePtAg ナノ粒子の酸化を防いでいることに大きな役割を果たしている

と考えられる。従って、低温度でのアニーリング処理による FePtAg ナノ粒子の磁気特性を求めることができたと考えられる。FePtAg ナノ粒子の Ag 濃度がアニーリング温度によって変化する現象をもっと明確に調べるため、図 3.5 を変換して図 3.6 を求めた。

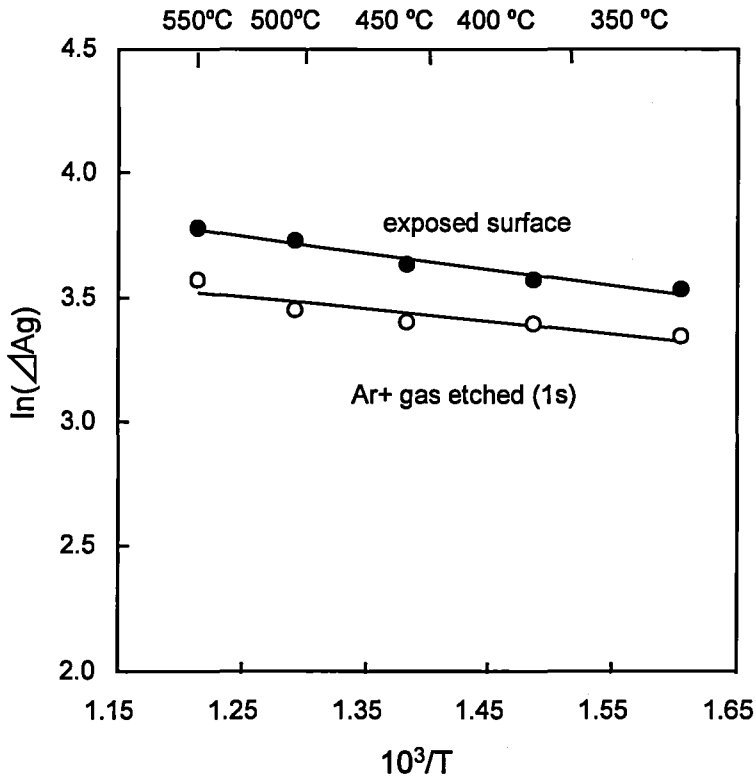


Fig. 3-6 Rate of change in the atomic fraction of Ag.

図 3.6 では、縦軸に Ag 濃度を、横軸にはアニーリング温度の逆数が示されている。図 3.6 より、Ar イオンエッチング時間が 1 秒と 3 秒について、Ag 原子の濃度はアニーリング温度の上昇とともに増加することが判る。Ag 原子の濃度がより高温度でアニーリング処理するに従って高くなっていることから、Ag 原子は内部から表面に方向に向かって拡散してくると考えられる。Ag 原子の拡散活性化エネルギーの値を Ag 原子

濃度がアニーリング温度の関数として表し、その増加分が拡散速度に比例するという仮定のもとに推算した。その結果、Ar イオンエッチング 1 秒および 3 秒で現れる FePtAg 表面層に Ag が内部からその表面に拡散してくる活性化エネルギーはそれぞれ 2.2 kcal/mol および 3.4 kcal/mol となった。Ag の拡散活性化エネルギーは小さいため、Ag 原子の拡散速度はかなり速いことがわかる。アニーリング処理によって Ag 原子がナノ粒子の内部からより安定な表面に向かって容易に移動すると結論づけることができる。

FePtAg ナノ粒子を各温度でアニーリングした後に薄膜にし、その表面に存在する全ての元素を ESCA 分析でしらべた結果、Fe、Pt、Ag、O および C の 5 種の元素が存在したが、それらの各元素の濃度をナノ粒子のアニーリング温度に対してプロットしたものを図 3.7 に示した。この図の縦軸の値は図 3.5 の縦軸での 3 種のものとは異なり、Fe、Pt、Ag、O および C の 5 種類の元素に基づき、それぞれの元素が各アニーリング処理によって存在する割合を求めたものである。

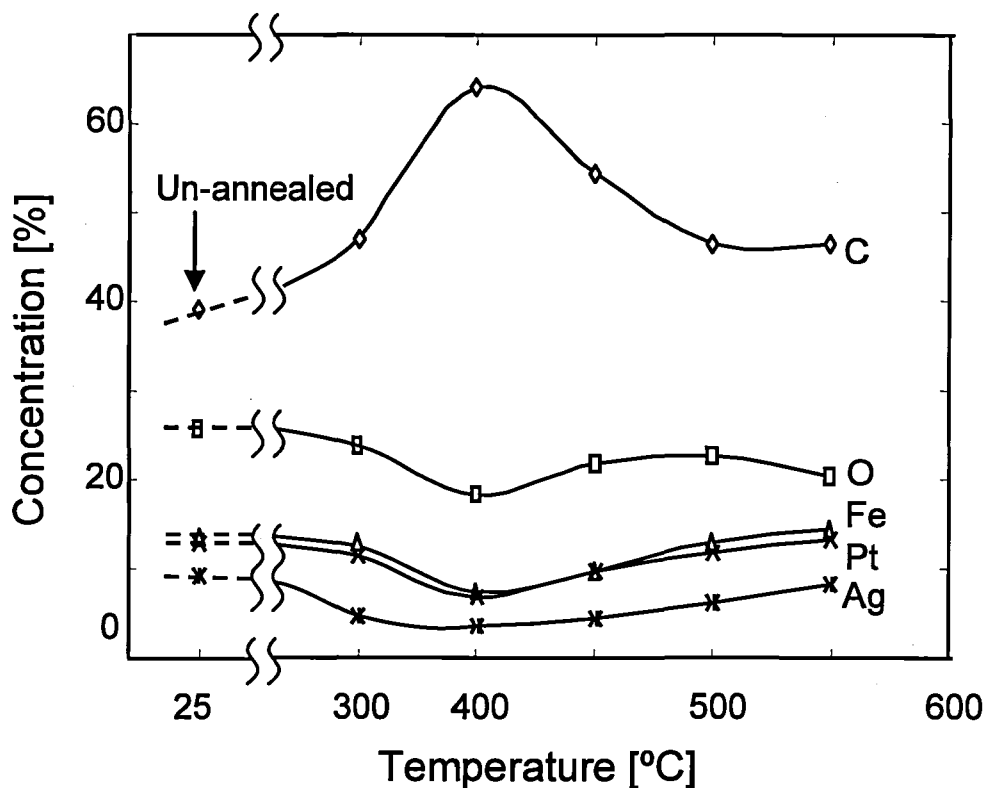


Fig. 3-7 Atomic fractions of Fe, Pt, Ag, O and C atoms.

この値は各エッチング処理によって得られた各元素の濃度を積算して求めたものである。酸素は FePtAg ナノ粒子に表面酸化物が形成されること示し、また炭素は液相で合成したナノ粒子の分散に用いた多量の有機アミン分散剤や溶剤の炭素原子によるものと考えられる。図 3.7 から 400°C でアニーリング処理した FePtAg サンプルは粒子表面のカーボン量が増加することが示されている。これらの炭素原子はアニーリング処理によってナノ粒子の内部領域から表面に移動して出てきたと考えられる。ナノ粒子表面に炭素量が増えるにつれて、反対に表面の酸素が減少するが、この炭素の増加によって表面の酸化が抑制されることを意味していると思われる。アニーリング温度が 450°C と高くなると、表面の炭素は減少する

が、これはこの高温度で有機物による炭素は揮発するため減少することが考えられる。そしてこの表面上の炭素の減少は再び表面の酸化を促進させるため、その結果、図 3.4 に示されるように 450°C でアニーリングした FePtAg の保磁力はまた減少してくると考えられる。また、500°C 以上での高温度でのアニーリング処理では、L1₀ 相へ完全に結晶変態しているため、保磁力は再び増加してくると考えられる。

3.4 まとめ

粒子径の揃ったシングルナノ領域の FePtAg ナノ粒子が Pt(acac)₂、Fe(acac)₃、および Ag(acac) の同時ポリオール還元法によって合成された。

FePt に第三元素として Ag を添加することは純粋な FePt ナノ粒子の場合よりもより低温度で fcc 相から fct 相へと結晶変態させることがわかった。

350°C で 30 分間 H₂/Ar 還元雰囲気中でアニーリング処理することで、Ag をふくむ FePt ナノ粒子の保磁力は 0.2T も増加し、FePt は一部 L1₀ 相をもつ強磁性を示すことが判った。この結晶変態温度の低下は、550°C 以上ではナノ粒子構造が崩壊、あるいは欠損するといった不具合が無くなることを示唆するものである。また、FePtAg ナノ粒子表面に Ag や炭素原子が多量に存在するため、酸素分子による FePt 表面の酸化が緩和されること、これにより FePtAg ナノ粒子の強磁性は FePt ナノ粒子より大きくなり、かつ安定であることがわかった。

3.5 引用文献

1) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser: *Science*,

- 287, 1989 (2000).
- 2) S. Sun, D. Weller, and C. Murray: "The Physics of Ultra-High-Density Magnetic Recording", Edited by M. L. Plummer, J. v. Ek, D. Weller (Springer, New York), 249 (2001).
 - 3) J. W. Harrell, S. Wang, D. E. Nikles and M. Chen: *App. Phys. Lett.*, **79**, 4393 (2001).
 - 4) T. J. Klemmer, C. Liua, N. Shuklaa, X. W. Wua, D. Wellera, M. Tanaseb, D. E. Laughlinb, W. A. Soffac: *J. Magn. Magn. Mater.*, **266**, 79 (2003).
 - 5) B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D.D.J. Djayaprawira, M. Tsunoda, M. Takahashi: *Jpn. J. App. Phys.*, **42**, L350 (2003).
 - 6) B. Stahl, J. Ellrich, R. Theissmann, M. Ghafari, S. Bhattacharya, H. Hahn, N.S. Gajbhiye, D. Kramer, R.N. Viswanath, J. Weissmüller, H. Gleiter: *Phys. Rev.*, **B 67**, 144221 (2003).
 - 7) S. Saita and S. Maenosono: *Chem. Mater.*, **17**, 3705 (2005).
 - 8) C.L. Platt, K.W. Wierman, E.B. Svedberg, R. van de Veerdonk, J.K. Howard, A.G. Roy et al.: *J. Appl. Phys.*, **92**, 6104 (2002).
 - 9) T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase and J. I. Akiyama: *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2147 (2002).
 - 10) S. Kang, J. W. Harrell, D. E. Nikles: *Nano Lett.*, **2**, 1033 (2002).
 - 11) S. Kang, D.E. Nikles and J.W. Harrell: *J. Appl. Phys.*, **93**, 7178 (2003).
 - 12) S. Wang, S. S. Kang, D. E. Nikles, J. W. Harrell and X. W. Wu: *J. Magn. Mater.*, **266**, 49 (2003)

- 13) S. S. Kang, Z. Jia, D. E. Nikles and J. W. Harrell: *IEEE Trans. Magn.*, **39**, 2753 (2003).
- 14) J. W. Harrell, D. E. Nikles, S. S. Kang, X. C. Sun, Z. Jia, S. Shi, J. Lawson, G. B. Thompson, C. Srivastava and N. V. Seetala: *Scripta Mater.*, **53**, 411 (2005).
- 15) X. Sun, S. Kang, J.W. Harrell and D.E. Nikles: *J. Appl. Phys.*, **93**, 7337 (2003).
- 16) S. Kang, Z. Jia, D. E. Nikles and J. W. Harrell: *J. Appl. Phys.*, **95**, 6744 (2004).
- 17) T. Iwaki, Y. Kakihara, T. Toda, M. Abdullah and K. Okuyama: *J. Appl. Phys.*, **94**, 6807 (2003).

第 4 章

3次元規則的配列構造をもつ FePt ナノ粒子ポーラス体磁性薄膜の作製

4.1 緒言

3次元(3D)に規則的に配列した細孔構造をもつポーラス体は多くの興味ある特性をもつため、これまで多くの研究者によって研究されてきている。¹⁾ この3D規則的構造をもつポーラス体は従来にない新しい特徴ある機能を示すため、新規光学結晶²⁾や機能性コーティング膜、また新しい触媒³⁾など、新しい機能性材料として注目されていて、現在未解決で新しい特性が要求されている製品分野や将来可能性のある技術分野に適用され得るシーズ材料である。

我々はこれまでシリカナノ粒子を用いて3次元規則構造をもつポーラス体で構成された薄膜とさらに真球状の微粒子を開発してきたが、これらの作製にはそれぞれディップコーティング法とスプレー乾燥法という2種類の合成法⁴⁻⁶⁾を適用し、プレカーサとしてポリスチレン微粒子(PS)とシリカナノ粒子を混合したコロイド粒子分散スラリーを用いた。このポーラス構造体材料の作製にはPSコロイド微粒子をポアのテンプレートとして作用するようレプリカを作製することがこのアプローチ法の特徴である。即ち、このPS微粒子間の間隙にシリカを浸透させ、乾燥して固体状態にしたのちにテンプレートであるPS微粒子を取り除くことで3次元に規則的に配列したポーラス構造をもつ薄膜が出来上がる。この方法によって作製される細孔が3次元に規則配列した構造体材料は

誘電率の低い機能材料としてのみならず、光反射率の低い特性をもつ機能性材料としても極めて貴重な新素材である。

近年、特に注目されている磁性ナノ粒子材料の一つとして FePt ナノ粒子は fcc 構造から面心正方晶 (fct) 構造である L1₀ 相に結晶変態すると、L1₀FePt の特徴である極めて高い磁気異方性 ($\sim 10^8 \text{ erg/cm}^3$) のため、次世代超高密度磁気記録媒体の候補材料として盛んに研究されている機能性材料である。⁷⁻⁹⁾ 第2章で述べたように、fct 相をもつ FePt ナノ粒子は室温で 9 kOe という保磁力をもち、また、低温ではさらにこの値の2倍近く大きくなることを述べてきたが、磁性体ナノ粒子としては極めて大きな保磁力をもつ物質である。また、FePt ナノ粒子の Fe と Pt の組成を変化させるとその保磁力を変えることができる。液相法から FePt を合成する際にはプレカーサ中の Fe と Pt のモル比を変化することで制御することが可能である。また、この液相法で合成される FePt ナノ粒子は還元雰囲気下で加熱処理するアニーリング温度を変化することにより、結晶化の度合いや保磁力を調整することができる。また、FePt ナノ粒子は磁気記録媒体以外に燃料電池触媒¹⁰⁾や DDS、バイオセンサー、磁性流体など多くの分野への適用が考えられている。

FePt ナノ粒子はシングルナノの大きさにまで微細化されても強い強磁性を示し、また、非常に安定な化合物であり、ガスの透過が容易なポーラス薄膜になればさらに多くの付加的な機能が生まれてくる。特に、FePt の触媒活性はポーラス構造体にするにより、Pt 量を低減出来る可能性がある。

この研究では、粒子径の良く揃った単分散したシングルナノ粒子径をもつ FePt ナノ粒子を合成しこのナノ粒子とコロ

イドテンプレートとしての役割をする市販のポリスチレンラテックス粒子を用いて高度に規則的に配列したポーラス構造を持つ FePt ナノ粒子ポーラス薄膜の合成を試みた。この規則的なポーラス構造体を作製するプロセスは、まず、平滑なシリコンウエハ基板表面上に PS 粒子が 3次元に規則的に配列した構造体の薄膜を形成させ、この PS 粒子間の間隙に FePt ナノ粒子を浸透させる。次にこの PS 粒子と FePt ナノ粒子からなる薄膜に熱処理を施して固体状態にする。PS はこの薄膜から除かれ、その結果、規則的に配列した FePt ナノ粒子のみから形成されるポーラス薄膜が形成される。この薄膜をさらに 600°C の高温で H₂/Ar 還元雰囲気中で再びアニーリングすることにより室温で 10kOe という大きな保磁力をもつ磁性体ポーラス薄膜が世界で最初に創製されたのでここに報告する。

4.2 実験

全く新規な 3次元磁性ポーラス構造体の作製に磁性ナノ粒子として粒子径の良く揃ったシングルナノ領域の磁性 FePt ナノ粒子を対象とするが、このナノ粒子の合成を 2つの方法、即ち、極性溶媒と非極性溶媒を用いる方法によって行った。第 2章および第 3章にて記述したエチレングリコールを溶媒および還元剤として用いる極性溶剤ポリオール合成法⁹⁾と IBM の合成法を原型とする Elkins らの行なったジオクチルエーテルを溶媒として用いる非極性溶剤系での FePt ナノ粒子合成法⁸⁾である。本章では前者のポリオール合成法は割愛する。後者の合成法はプレカーサ試薬として第 2章および第 3章にて用いた Fe(acac)₃ と Pt(acac)₂ 以外に新たに還元剤である 1,2-ヘキサドデカンジオールと非極性系溶剤のジオクチル

エーテル（沸点 298℃）分散剤としてオレイル酸とオレイルアミンを用いた。ジオクチルエーテルは完全な非極性ではないが、極性溶媒と区別するためにこのように呼ぶ。合成実験は次の手順で行なった。また、全ての実験は Ar 不活性ガス中である。まず、0.3ml のオレイル酸と 0.3ml のオレイルアミンおよび 1.8g の 1,2-ヘキサドデカンジオールを 200ml のジオクチルエーテルに溶解させ、300ml の 4 つ口フラスコを用いてテフロンコートされた磁性攪拌子で十分攪拌しながら、次にこの溶液に 0.47g の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ と 0.40g の $\text{Pt}(\text{acac})_2$ を加え、さらに激しく攪拌して Fe および Pt 金属錯体が完全に溶解するまで溶液の温度を上昇させる。次に、この溶液を 1 分間に 10℃ の割合で上昇させる。すると 180℃ 付近で溶液は赤褐色から黒色に変色して還元反応が開始するが、溶剤に用いたジオクチルエーテルの沸点 298℃ に到達した後、さらに 30 分間続けて溶剤の還流をしながらこの温度に保つ。この溶液の還元反応が完結すると冷却させるが、室温まで温度が下がるまで Ar 雰囲気を保つ。次は、次の操作を行なって合成した FePt ナノ粒子の精製と分離・回収を行なう。まず、反応終了した FePt ナノ粒子分散溶液にエタノールを添加する。すると、FePt ナノ粒子の沈殿が生じ、この分散溶液を 18000rpm の回転速度で 1 時間遠心分離して FePt ナノ粒子を分離する。褐色を示す上澄み液を除去し、次にヘキサンを加えて分離した FePt ナノ粒子を再分散させる。この時少量のオレイル酸とオレイルアミンを添加し再分散を助ける。この操作を 3 回以上繰り返して FePt ナノ粒子の精製を行い、最後に精製された FePt ナノ粒子をヘキサンに分散させて冷蔵庫に保存した。

合成した FePt ナノ粒子サンプルの特性の評価は次のように

行なった。まず、Fe および Pt の元素組成比をセイコー SPS-4000 ICP 分析装置を用いて決定した。また、磁気特性はクオンタムデザイン社の PMS 超伝導量子干渉計 (SQUID) 磁化測定装置とネオアーク社製モデル BH-620-LP-RP カー効果測定装置を用いて評価した。印加磁場はそれぞれ 25T および 3T である。また、合成した FePt ナノ粒子の TEM 測定には日本電子製 JEM-2010 を用い、さらに 3D 配列構造体の観察は日立製 S-5000 を用いて SEM 測定を行なった。TEM 観察用サンプル調製はヘキサン溶媒に分散させた FePt ナノ粒子を TEM 測定用グリッドに滴下して担持させた。

3D ポーラス構造体の形成実験で用いるポリスチレンラテックス (PSL) 微粒子は日本合成ゴム (JSR) 製で粒子径 254nm の均一径をもち、水溶液に懸濁している単一分散した微粒子を使用した。PSL 微粒子を細密充填させて 3次元に積層させて形成させる薄膜形成は基板表面上へ分散液を滴下して行なう方法とディップコーティング法を比較、検討した。

4.3 結果および考察

4.3.1 FePt ナノ粒子の合成とポーラス構造体の形成法

ポリオール法および IBM 法で合成した FePt ナノ粒子の TEM 写真をそれぞれ図 4.1(a) および (b) に示した。どちらも粒子径は 3nm であった。前者で合成した FePt ナノ粒子 (A) の特性は第 2 章に述べられているので本章では割愛する。FePt ナノ粒子 (B) は粒子径が良く揃い単一分散している。平均粒子径が 2.6nm、標準偏差が 1.1 のナノ粒子である。ICP 分析の結果、FePt の組成は $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ であった。この Fe と Pt の組成比は合成する反応液であるプレカーサの Fe と Pt のモル比とほ

ば一致した。

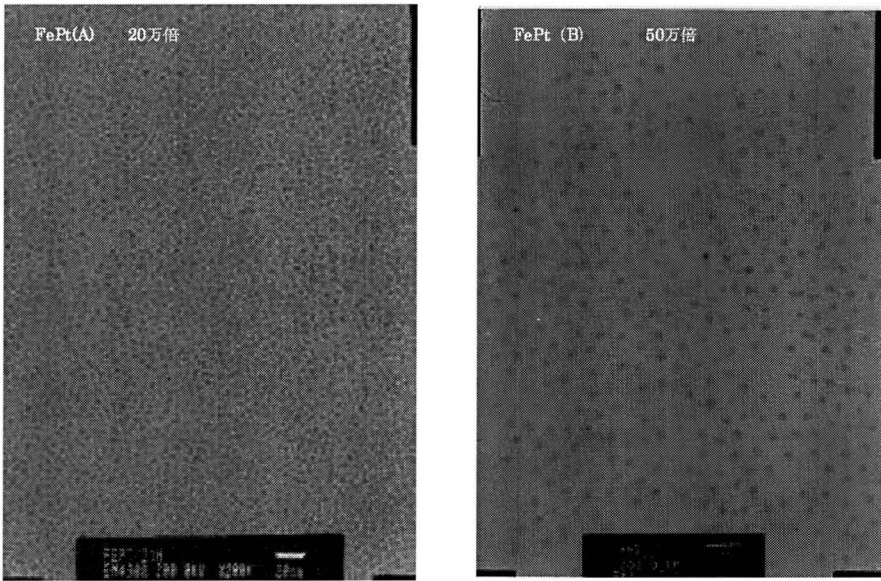


Fig. 4.1 TEM Images of FePt nano-particles prepared from liquid process.

- (a) FePt nano-particle (A) prepared by polyol-method using ethylene-glycol.
- (b) FePt nano-particle (B) prepared with non-polar solvent based on IBM-method.

次に FePt ナノ粒子 3D ポーラス体作製方法を検討した。まず、エチレングリコールを用いるポリオール法で合成した FePt ナノ粒子 (A) を溶媒置換法によってヘキサン、エタノール、水に分散させることが可能となり、この水分散スラリー液を用いて、従来から行なわれている図 4.2 に示す液滴滴下法で膜形成を行なった。254nm ポリスチレンラテックス (PSL) と 3nm の FePt ナノ粒子を混合して調製したコロイド水溶液をシリコンウエハ基板に滴下し、水の蒸発を制御して PSL と FePt ナノ粒子から構成される自己組織化膜の形成を行なった。

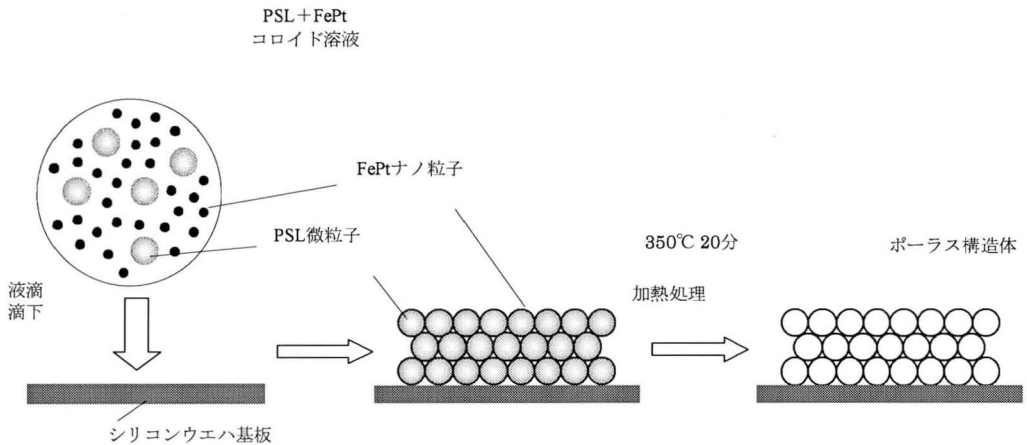


Fig. 4.2 PSL and nano-particles colloid solution dropped on Si wafer substrate to form macro-porous film.

このようにして得た FePt ナノ粒子と PSL 微粒子の細密充填した薄膜を大気中にて 350°C で 20 分間加熱処理した。加熱処理により PSL を除去して得た薄膜を SEM によって観察した結果、ポーラス構造体が形成されず、球形の PSL 微粒子が破壊されていることが判った。FePt ナノ粒子 (A) の表面に結合している分散剤 (ポリオキシアミン) が PSL と反応して PSL を不安定にしたと考えられる。このため、もう一方の方法で合成した FePt ナノ粒子 (B) を用いてポーラス体の作製を検討した。

非極性溶剤によって合成した FePt ナノ粒子 (B) は、ヘキサン、エタノール溶剤に分散安定化できたが、水への分散安定化は親水性表面処理を試みたが困難であった。また、エタ

ノール分散 FePt ナノ粒子をもちいて PSL 水溶液と混合を試みたが、FePt ナノ粒子は混合により凝集・沈殿を生じて、安定なコロイド溶液が得られず、FePt ポーラス構造体の形成は困難であった。

そこで、次に新たに、図 4.3 に示すように PSL のみのテンプレートを作成し、その後、PSL の間隙に FePt ナノ粒子を浸透させる方法を検討した。

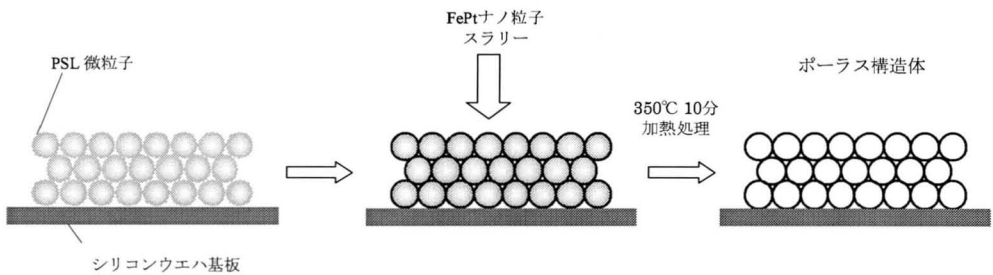


Fig. 4.3 Nano-particles colloid infiltration into the void of assembled PSL particles film.

PSL のみからなるテンプレートは、あらたに図 4.4 に示すディップコーティング法をもちいた。ディップコーティングにより得られたシリコンウエハ表面へ規則的に配列した膜を乾燥して個体状態の PSL 膜を形成する。この PSL の自己組織で出来た薄膜は、一例として示される SEM 観察写真 (図 4.5)

のように規則正しくヘキサゴナルに並んだ細密充填構造を取る。この膜の上から FePt ナノ粒子のヘキサシアン分散液を注ぐと FePt ナノ粒子は PSL が規則的に配列した空隙に浸透する。このようにして形成された FePt/PSL 複合膜を乾燥し、次に、前と同様な加熱処理条件 350°C、20 分間で処理して PSL を分解除去すると、規則的に配列した FePt ナノ粒子の 3D 構造体が形成される。

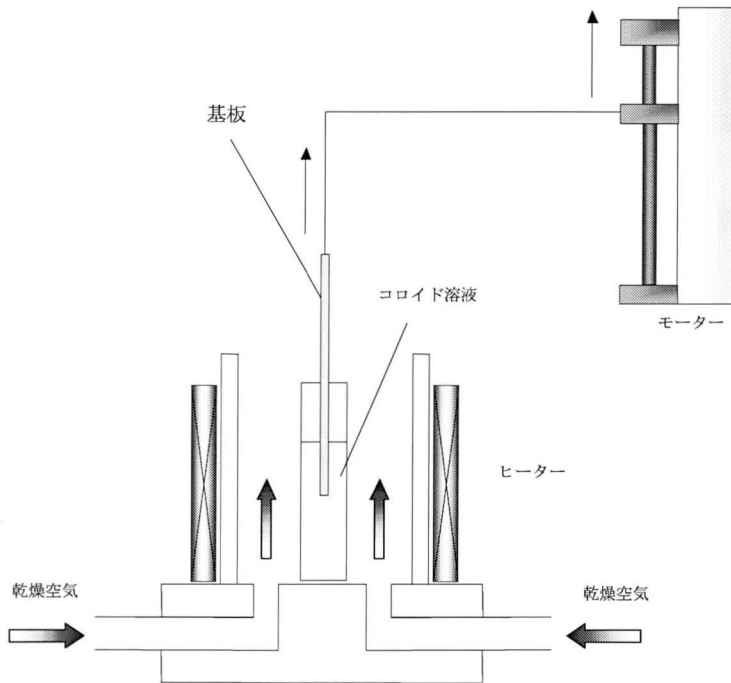


Fig. 4.4 PSL dip coating method by pulling up the substrate.

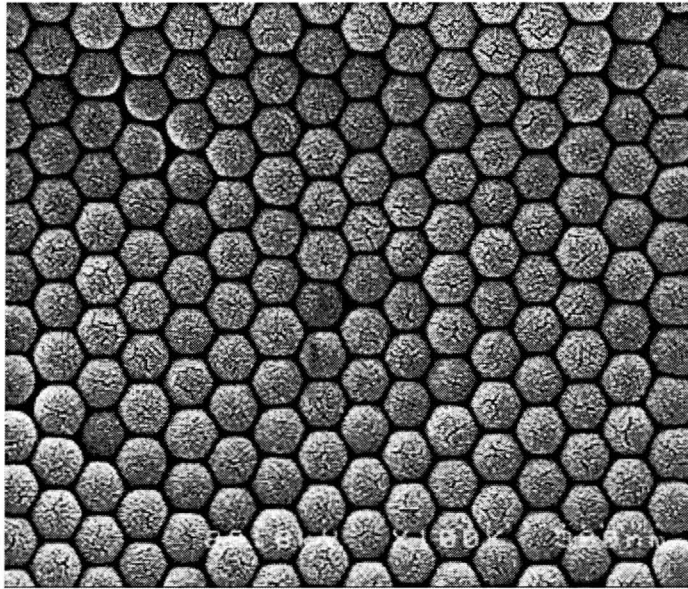


Fig. 4.5 SEM photograph of hexagonally close packed PSL particles on the Si substrate.

FePt ナノ粒子は大気中での加熱処理により酸化物に変化するので、還元処理が必要である。FePt ナノ粒子 (A) コロイド水溶液を調製し、図 4.3 に示した手法に従ってこの液を浸透させて FePt ナノ粒子ポーラス薄膜形成を試みた。その SEM 写真を図 4.6 に示す。FePt ナノ粒子ポーラス構造のから、ヘキサゴナル状の細孔が規則配列していることが確認されるが、部分的にポーラス構造が崩れていることが判る。水に分散された FePt ナノ粒子 (A) が PSL 粒子の隙間に十分に浸透しきれなかったためと考えられる。

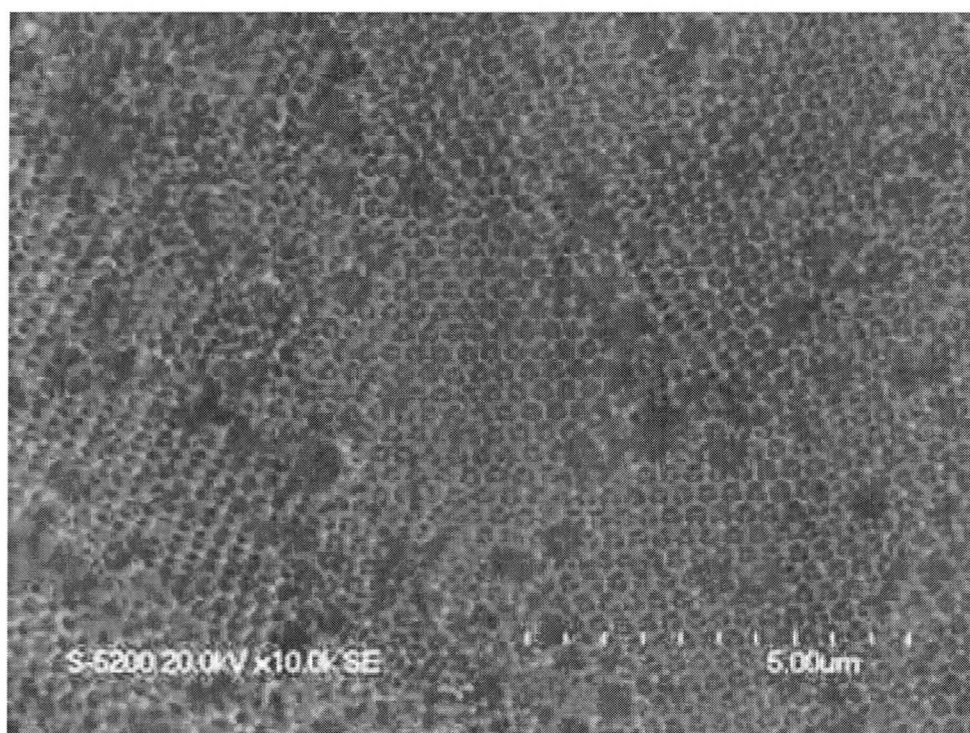


Fig. 4.6 SEM photograph of 3D porous film composed of FePt nano-particle (A) annealed at 350°C.

そこで、新たな方法として、非極性溶剤で合成した FePt ナノ粒子 (B) をヘキサンに分散させたスラリーを用いて、図 4.3 に示した方法で薄膜を形成し、PSL 粒子を分解させてポーラス構造体を形成した。ここで FePt ナノ粒子 (B) を PSL 集積体の間隙へ浸透させる量によってポーラス材料がどのように変化するかを図 4.7(a)および(b)に示した。図 4.7(a)は FePt ナノ粒子の浸透量が PSL 間隙空間よりも多すぎて、過剰の FePt ナノ粒子がポーラス構造体の表面を覆い細孔形成が確認されない部分があった。

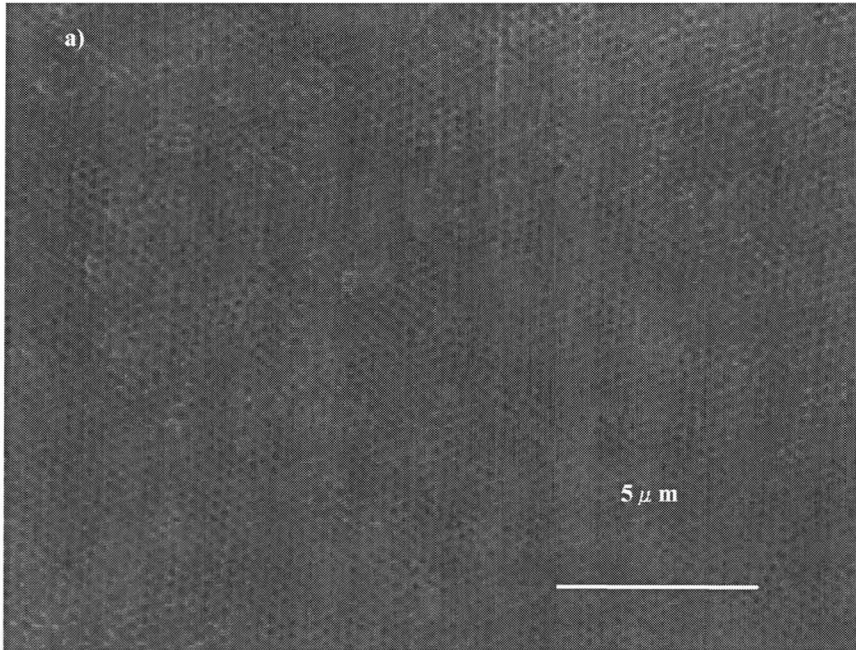


Fig. 4.7(a) Porous film formation with the infiltration of FePt nano-particle B (a) over amount

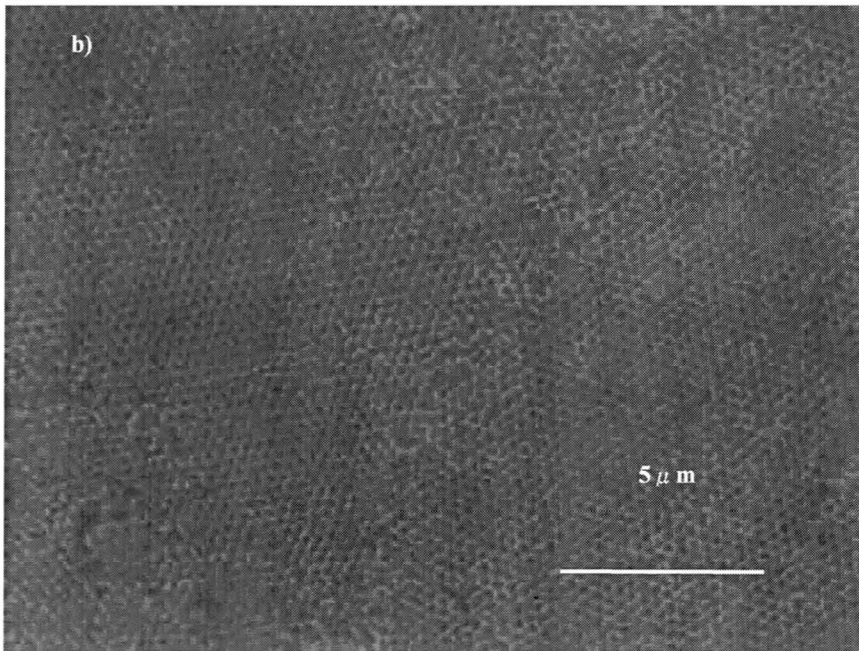


Fig. 4.7(b) Porous film formation with the infiltration of FePt nanoparticle B (b) enough amount

一方、FePt ナノ粒子の浸透量が適切であると、図 4.7(b)のように細孔形成が明確に確認された。このように FePt ナノ粒子の浸透量によってポーラス体の表面空孔形成が異なりこの現象は構造体上で不均一に形成されるようである。FePt ナノ粒子を PSL 粒子の隙間に均一に充填することはかなり熟練を要する技術であると思われる。

この加熱処理の際、FePt ナノ粒子の酸化を防ぐため、まず FePt ナノ粒子を還元雰囲気中で加熱処理することにより酸化に対して安定な磁性をもつ規則相 L1₀ 構造に結晶変態させて、それから後に PSL を分解させることを試みた。

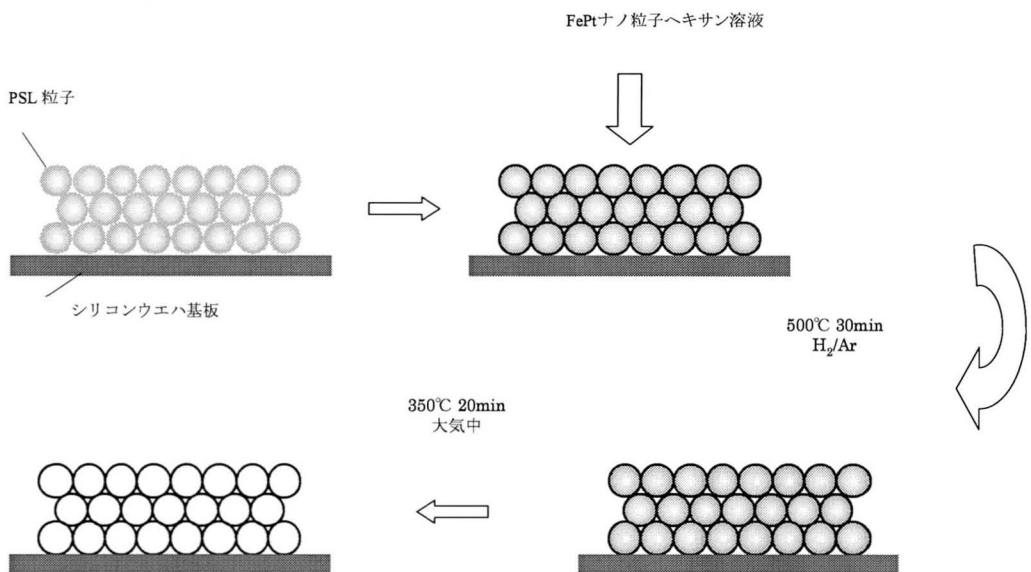


Fig. 4.8 Formation of 3D porous film of FePt magnetic nano-particles

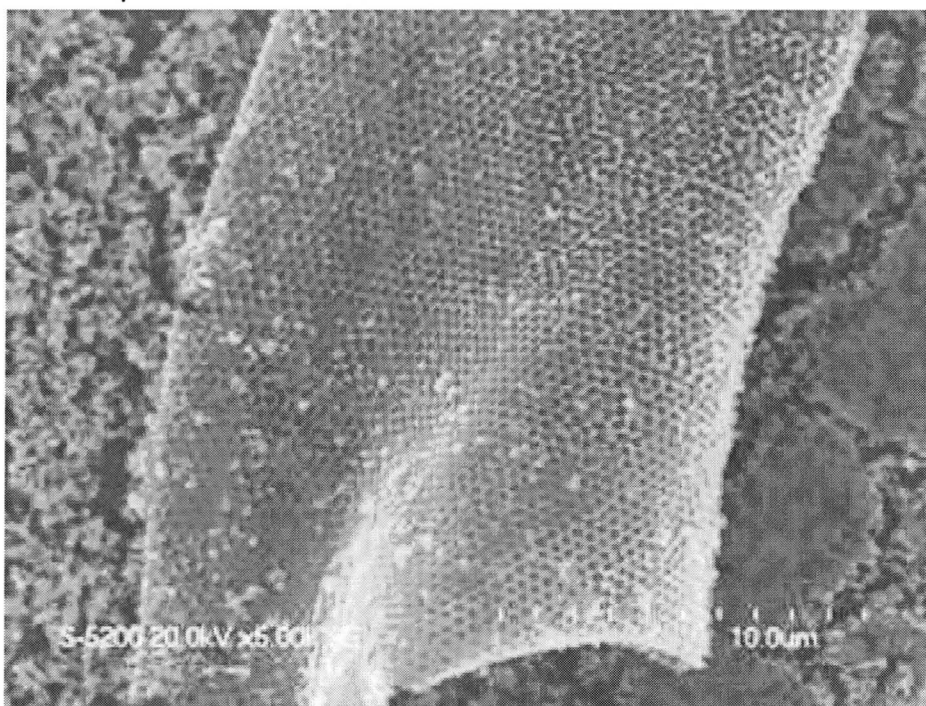


Fig. 4.9 SEM photograph of 3D porous film of FePt magnetic nano-particles formed by the process as shown in Fig. 4.8

即ち、還元雰囲気下で加熱したのちに空气中で酸化処理する方法である。この方法によって作製した FePt ナノ粒子ポーラス体の SEM 写真を図 4.9 に示した。この写真から、FePt ポーラス構造体は形成されているが、この薄膜は基板から剥離し浮いていることがわかった。この剥離の原因として、テンプレートである PSL 粒子を分解し除去させるための加熱処理する際、PSL 粒子とその隙間に充填されていた FePt ナノ粒子が一体となった状態でシリコンウエハから剥離したと考えられる。元来 PSL 粒子で形成されるテンプレートはシリコンウエハから剥離しやすい性質があるため加熱処理法の制御も重要であることがわかった。従って、次の手法として図 4.10 に示すように、加熱して PSL を除去してポーラス体を形成する

際に酸化される FePt ナノ粒子を、さらに高温度に昇温して H_2/Ar 雰囲気下で還元処理を試みた。この処理によって、安定化された強磁性体ポーラス材料を創製することができた。

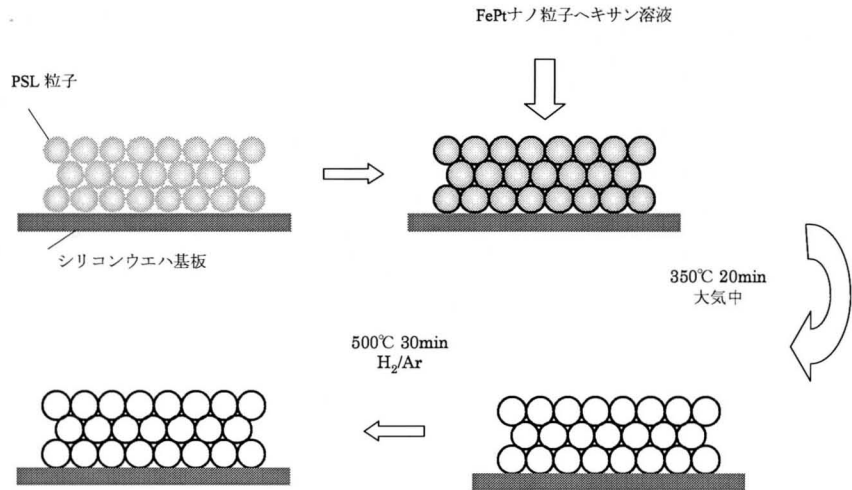


Fig. 4.10 Formation of 3D porous film of FePt nano-particles.

酸化された FePt ナノ粒子ポーラス構造体サンプルを $500^\circ C$ 、30分 H_2/Ar ガス還元雰囲気において再アニーリング処理し、FePt ナノ粒子の磁気構造を $L1_0$ 相に安定化させたポーラス構造体の SEM 写真を図 4.11 に示した。

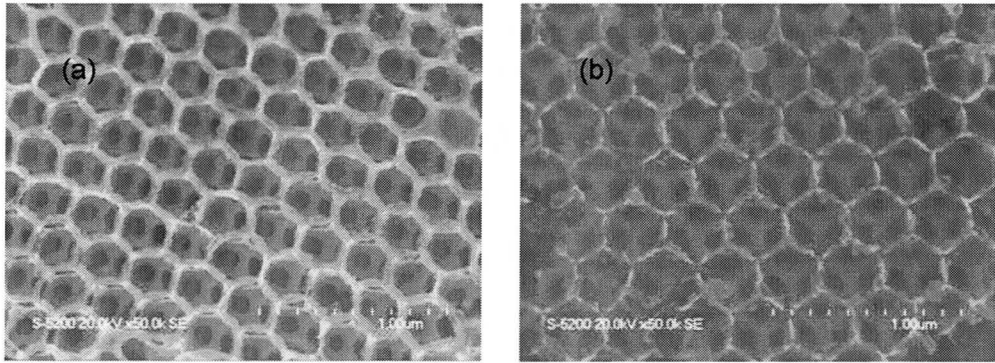


Fig. 4.11 SEM photograph of 3D porous film of FePt nano-particles.
(a) after annealing at 500°C*30min, (b) before annealing

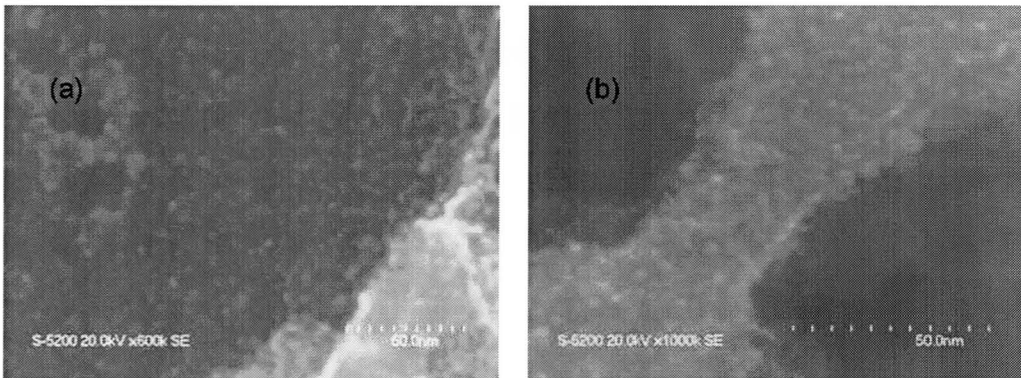


Fig. 4.12 SEM photograph of 3D porous film of FePt nano-particles.
(a) after annealing at 500°C 30min. (b) before annealing

図 4.11(a)を見ると、規則的な細孔配列が見られ、再アニーリング処理前と変化ないように見られるが、ポーラス体の骨格部分を観察すると、再アニーリング処理前に比べて骨格部分がかなり太くなっていることがわかる。この部分を拡大し観察すると、FePt ナノ粒子が蜜に集積していることが確認された。図 4.11(b)と図 4.12(a)はアニーリングプロセスにより fct 相の FePt へ結晶変態する前の規則的なポーラス構造を持った fcc 相の FePt ナノ粒子薄膜を異なる倍率で示している。この図から、マクロポアはヘキサゴナルに配列していることがわかった。

自己組織化した PS は、FePt ナノ粒子を PS 粒子の間に浸透させている間、崩壊していないことが確認された。この SEM 観察より、ほとんどの細孔は直径約 70nm の小さなホールによって連結されていることが示された。これまで我々から SiO₂ ナノ粒子を用いて同様な方法で規則的なポーラス体の形成を報告してきたが、この FePt もほぼ同じようなポーラス形成形態が観察された。ポアサイズは出発物質の PS 微粒子の粒子径を変えることで容易に制御できる。

図 4.12(a)に示される高解像度の SEM 像から 3nm の FePt ナノ粒子が観察される。これは、350°C で PS 微粒子が排除された後も FePt ナノ粒子の粒子径は変化していないことを示している。図 4.11(a)および図 4.12(a)は 600°C でアニーリングした後の規則的に配列したマクロポーラスをもつ fct 相の FePt 薄膜の SEM 像である。これより高温での熱処理によってもヘキサゴナルに規則的に配列したポーラス構造は変化していないことがわかった。

図 4.12(a)で示される高解像度 SEM 像からこの FePt ナノ粒

子の粒子径は図 4.1(b)に示される最初の粒子径とほぼ同一であることがわかった。FePt ナノ粒子の粒子径が変化しないのは、350℃の温度で PS 微粒子を蒸発させる際、酸化プロセスで行なったこと、かなりの度合いまで酸化物でコートされた FePt ナノ粒子が形成されたこと、この酸化物がアニーリングプロセスの間 FePt ナノ粒子間のシンタリングプロセスを抑制したと結論する。

4.3.2 ポーラス構造体 FePt ナノ粒子の磁気特性

次に、このよう形成された FePt ナノ粒子 (B) のポーラス体の磁気特性を図 4.13 に示す。L1₀相に結晶変態された FePt ナノ粒子の一方 FePt ナノ粒子ポーラス構造体の磁気特性を求めたが、前者は粉末状態のもので SQUID により、後者は薄膜状態のままにてカー効果磁気測定装置を用いて、室温で、それぞれ 5T および 3T の印加磁場中で求めた。

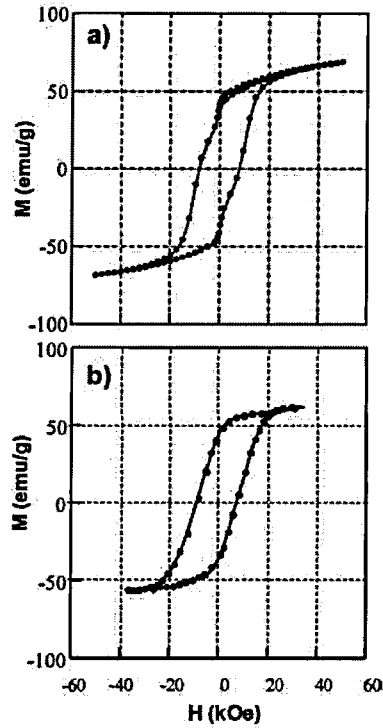


Fig. 4.13 Magnetic hysteresis curves of FePt nano-particles
 (a) FePt nano-particles,
 (b) 3D porous film of FePt nano-particles annealed

図 4.13(a)に示されるように FePt ナノ粒子粉末状態の磁気ヒステリシス曲線から、磁化値は 70emu/g 、保磁力は 10kOe と大きな強磁性を示すが、図 4.13 に示される FePt ポーラス体の磁気ヒステリシス曲線も同様に磁化値 55emu/g 、保磁力 10kOe と極めて大きな値を示すことがわかった。このポーラス体での FePt ナノ粒子はシンタリングがなく、 3nm のシングルナノ領域での大きさのままで優れた磁気特性を示すことが確認された。この FePt ナノ粒子から構成された規則配列構造をもつポーラス体の大きな磁気特性は世界で初めて得られたものである。

また、下層にも規則的に細孔が配列していることが確認できる。すなわち、このポーラス材料は三次元的に規則性を持

っていることが確認されたが FePt ナノ粒子が配列してポーラス体の骨格部分を構成していることは明瞭である。マクロポーラス膜の FePt ナノ粒子の結晶構造を測定することを試みたが、測定装置の感度が高くないため、XRD パターンは得られなかった。

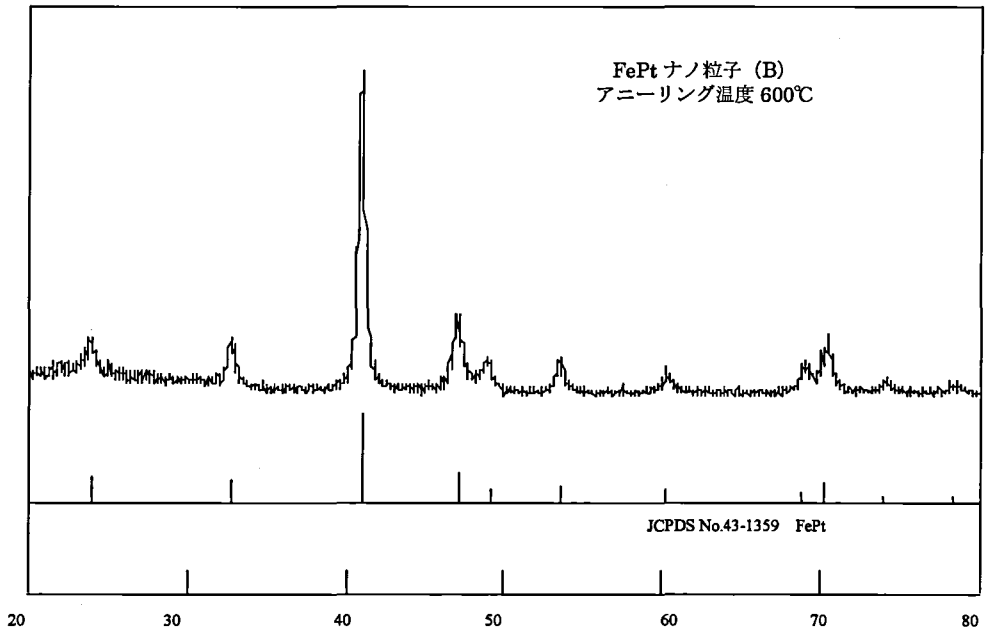


Fig. 4.14 XRD pattern of FePt nano-particles powder annealed at 600°C

従って、我々は 600°C にてパウダー状態でアニーリングした FePt ナノ粒子の XRD を評価した。なお、アニーリングは H₂/Ar 還元雰囲気中で 30 分間行なった。図 4.14 に示されるように、測定された XRD パターンは L1₀ 相を示した。このことおよび図 4.13(b) に示される磁気特性から、マクロポーラス薄膜の FePt ナノ粒子の結晶構造は 600°C アニーリング処理によ

って L1₀ 強磁性相に結晶変態したと考えられる。

4.3.3 機能特性とその応用

本研究にて合成した FePt ナノ粒子を用いて、世界で初めて、FePt ポーラス材料を創製することに成功したが、この FePt ナノ粒子はエチレングリコール溶媒で合成したサンプルよりも、ジオクチルエーテル溶媒で合成したサンプルの方が、ポーラス材料の創製には適していることが判った。今まで本研究で行ってきたポーラス材料の創製方法では、溶媒などの関係で成功しなかったが、二段階で行うことによってこの問題を解決することができた。また、PSL 粒子を蒸発させるためには空気中にて 350°C で加熱する必要があるが、その際 FePt が酸化されてしまう可能性があるため、再度 600°C で H₂/Ar 還元雰囲気下にて加熱することで FePt ナノ粒子を L1₀ 規則相にし、3nm の大きさのシングルナノ粒子を焼結させることなく安定化させることができた。

規則的な細孔配列を広範囲で実現するためには、もっと FePt ナノ粒子が PSL 粒子の隙間に均一に入るような工夫をしなければならない。しかし、細孔が規則的でなくても、FePt ポーラス材料は新規磁性材料のみならず多くに分野で十分に応用の価値がある材料であると期待できる。マクロポーラスの規則性に起因して生じる光学結晶特性と磁場効果との関連性は非常に興味があり、また、この分野の研究の展開が期待できる。また、このような型のポーラス構造体は多孔性と大きな比表面積を持つので、燃料電池等の触媒に対して有効であると考えられる。

4.4 まとめ

PSLと磁性ナノ粒子を用いた3次元構造体形成に関し、強磁性体であるFePtナノ粒子ポーラス材料を創製するにあたり、PSL粒子のみを滴下して自然乾燥させ、ポーラス体のテンプレートを作り、ヘキサン溶媒のFePt溶液を滴下し、テンプレートの隙間を満たし、大気中で加熱して薄膜を形成させ、さらにAr/H₂雰囲気において還元処理することで目的の材料を得ることができた。

また、先にPSL粒子を蒸発させてポーラス体としたのち、再加熱した方がより広範囲に規則的な細孔配列を持つポーラス材料を得ることができるとわかった。この処理操作によって、世界で初めて強磁性特性をもつ安定化されたFePtポーラス材料を創製することができた。

4.5 引用文献

- 1) O. D. Velev and E. W. Kale: *Adv. Mater.*, **12**, 531 (2000).
- 2) E. Yablonovitch: *Phi. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).
- 3) H. Yan, C. F. Blandford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl and A. Stein: *Ad. Matter.*, **11**, 1003 (1999).
- 4) F. Iskandar, Mikurajuddin and K. Okuyama: *Nano Lett.*, **1**, 231 (2001).
- 5) F. Iskandar, M. Abdullah, K. Yoden and K. Okuyama: *J. Appl. Phys.*, **93**, 9237 (2003).
- 6) F. Iskandar, M. Abdullah, K. Yoden, and K. Okuyama: *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29**, 41 (2004).
- 7) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser: *Science*, **287**, 1989 (2000).

- 8) K. E. Elkins, T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Y. Ding, and Z. L. Wang : *Nano Lett.*, **3**, 1647 (2003).
- 9) T. Iwaki, Y. Kakihara, T. Toda, M. Abdullah, and K. Okuyama : *J. Appl. Phys.*, **94**, 6807 (2003).
- 10) J. C. Bertolini and Massardier: *J. Catal. Lett.*, **9**, 183 (1991).

第5章

磁気記録媒体用ナノサイズバリウムフェライト粒子のカーボン被覆による分散性の改善

5.1 緒言

従来から、ビデオ用、コンピュータ用の磁気記録再生機器の小型軽量化、長時間記録化、および記録容量の増大が求められている。記録されるキャリア信号が短波長領域に移行し、磁気記録媒体の表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。それに伴って磁気記録媒体の高出力特性、殊にS/N比を向上させる試みが行われている。

1)

磁気記録媒体の電磁変換特性を改善させるためにコアとなる磁性粒子の高磁力化、高保磁力化、ナノサイズ化、および高機能化が要求されている。これらを満足させる磁性粒子の一つの候補としてバリウムフェライト粒子が挙げられる。^{2~4)} バリウムフェライト粒子はナノサイズ粒子が得られやすく、酸化物で化学的に安定であり、高保磁力を有するため、高密度記録に対して有効であるが、粒子の形状が主に板状であって、磁化容易軸が板面に対して垂直方向であるために、粒子が重なり合うスタッキングを生じ、強固な凝集を形成しやすく、非常に分散の難しい磁性体粒子である。

近年では、パーソナルコンピューターやオフィスコンピューターの普及から、外部記録媒体として、データをバックアップするための磁気テープについては、より一層の記録容量向上が強く要求されているため、微細な磁性粒子を高レベルにバラバラに存在させることが強く要請されている。もし磁性粒子が凝集状態のまま磁気記録媒体中に存在した場合、その保磁力の分布にムラを生じ、ノイズ発生

の原因となったり、磁気テープの表面平滑性を損ない、出力レベルの低下を招いたりする。従ってバリウムフェライト粒子を磁性粒子として使用する場合には、より均一に粒子を結合剤樹脂中に分散させることが必要になってきている。

バリウムフェライト粒子は安定な酸化物であるとともに、絶縁性のセラミックスであり、バリウムフェライトを用いた磁気テープでは表面電気抵抗が高くなり、静電気の蓄積、ダスト吸着などにより、安定的なテープ走行が阻害される可能性がある。

著者らは磁気記録用磁性酸化鉄粒子および磁気記録用磁性金属粒子表面にカーボンブラック層をコートすることによって、分散性の改善および電気抵抗値を低減できることを報告した。^{5~6)} 本研究では次世代の磁性粒子粉末の一つとして有望なバリウムフェライト粒子について、優れた分散性とともなう高磁気特性、配向特性、および低減された電気抵抗を得るために、バリウムフェライト粒子表面にカーボン被覆を試み、その実用性能について調査した。

5.2 試料及び実験方法

5.2.1 カーボン被覆バリウムフェライト粒子の調製

水溶液中での水熱合成方法^{7~8)}によって調製されたバリウムフェライト粒子（平均粒子径 38.9nm、比表面積 50.9m²/g、保磁力 164.6kA/m、飽和磁化 51.2Am²/kg）1kg をエッジランナー（MSH-0LH、神東工業株式会社製）に入れ、メチルトリエトキシシラン 20g を添加し、混合分散による表面被覆処理によって、メチルシランで被覆されたバリウムフェライト粒子を得た。引き続きカーボンブラック微粒子（平均粒子径 22nm、BET 比表面積 103.8 m²/g）50g を添加して、継続して混合分散処理を行ない、表面がカーボン層で被覆されたバリウムフェライト粒子を得た。得られた粒子について透過型電

子顕微鏡観察、塗料特性および磁気テープ性能等を調べ、無処理のバリウムフェライト粒子の特性と比較した。

バリウムフェライト粒子の電子顕微鏡写真は透過型電子顕微鏡 (Model JEM-120S、日本電子株式会社製) を用いて撮影した。平均粒子径は電子顕微鏡写真 ($\times 30000$) を縦方向、横方向にそれぞれ 4 倍に拡大した写真 ($\times 120000$) に示される粒子約 350 個について板面径を測定し、その平均値で示した。バリウムフェライト粒子の比表面積 (SSA) は B.E.T.法によって測定した値で示した。磁気特性は VSM (Model VSM-3S-15、東英工業株式会社製) を用いて測定した。

5.2.2 バリウムフェライト粒子を含む磁性塗料、および磁気テープの作製

得られた各バリウムフェライト粒子を結合剤樹脂溶液 (スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル系樹脂 30wt% とシクロヘキサノン 70wt%) およびシクロヘキサノンを混合してプラストミルで 30 分間混練して混練組成物を得た。得られた混練組成物を 1mm ϕ ジルコニアビーズ、結合剤樹脂溶液 (スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂 30wt% とメチルエチルケトン 35wt% およびトルエン 35wt%)、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、およびトルエンとともにペイントシェーカーにて 12 時間混合分散を行ってバリウムフェライト粒子を含む磁性塗料組成物を得た。確認のためにミリング時間を 1.5 時間から 12 時間まで変えた実験を行い、上記 12 時間の混合分散において、得られる塗布膜の表面粗度が一定値を示し、分散が十分に飽和状態になっていることを確認した。得られたバリウムフェライト粒子を含む磁性塗料の組成は、バリウムフェライト粒子 25wt%、スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル

系樹脂 2.5wt%、スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂 2.5wt%、シクロヘキサノン 14wt%、メチルエチルケトン 35wt%、トルエン 21wt%である。

得られた塗料をテープコーター (CG-100、康井精機株式会社製) を用いて、厚さ $12\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上にスリットを用いて $45\ \mu\text{m}$ の厚さに塗布し、1.0T の配向磁場を有するソレノイドコイルを通して、バリウムフェライト粒子をテープの長手方向に配向させた後、直ちに乾燥させることにより磁性フィルムを形成させた。

得られた磁気テープの磁気特性は V S M を用いて、磁気テープの保磁力 (H_c)、残留磁束密度 (B_r)、角型比 (SQ)、配向度 (OR)、および保磁力分布 (SFD) を測定した。また磁気テープの表面平滑性は塗膜の表面粗度で示した。表面粗度は表面形状測定機 (Surfcom-575A、東京精密株式会社製) を用いて塗布膜表面の中心線平均粗さ (R_a) を測定した。 R_a 値が小さいほど、塗布膜中でバリウムフェライト粒子の分散が進み平滑な表面が形成されていることを示す。磁気テープの表面電気抵抗値は抵抗計 (Model 3541、日置電機株式会社製) を用いて測定した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 粒子の特性

Figs. 1~3 に無処理のバリウムフェライト粒子、バリウムフェライト粒子に対して 5wt% のカーボンブラックがコートされた複合粒子、およびバリウムフェライト粒子と 5wt% のカーボンブラック粒子とが物理混合された混合粒子の電子顕微鏡写真をそれぞれ示した。電子顕微鏡観察から、カーボンコーティングされたバリウムフェライト粒子では、粒子同士の凝集状態が明らかに異なり、無処理のバ

リウムフェライト粒子に比較してバラバラに存在しており、凝集状態が緩和されていることが分かった。また単にカーボンブラックが混合された場合では、視野中でバリウムフェライト粒子とカーボンブラック粒子が別々に存在しているのに対し、カーボン被覆バリウムフェライト粒子では、視野中にカーボンブラック粒子がほとんど認められず、かつ化学分析結果より、被覆粒子にはカーボンブラック添加量に相当する炭素がほぼ理論量存在していたことから、カーボンブラックが層状となって粒子の表面にコーティングされていると推定できた。今後の課題として高解像度 TEM にて粒子表面におけるカーボン層の状態を観察、確認する予定である。

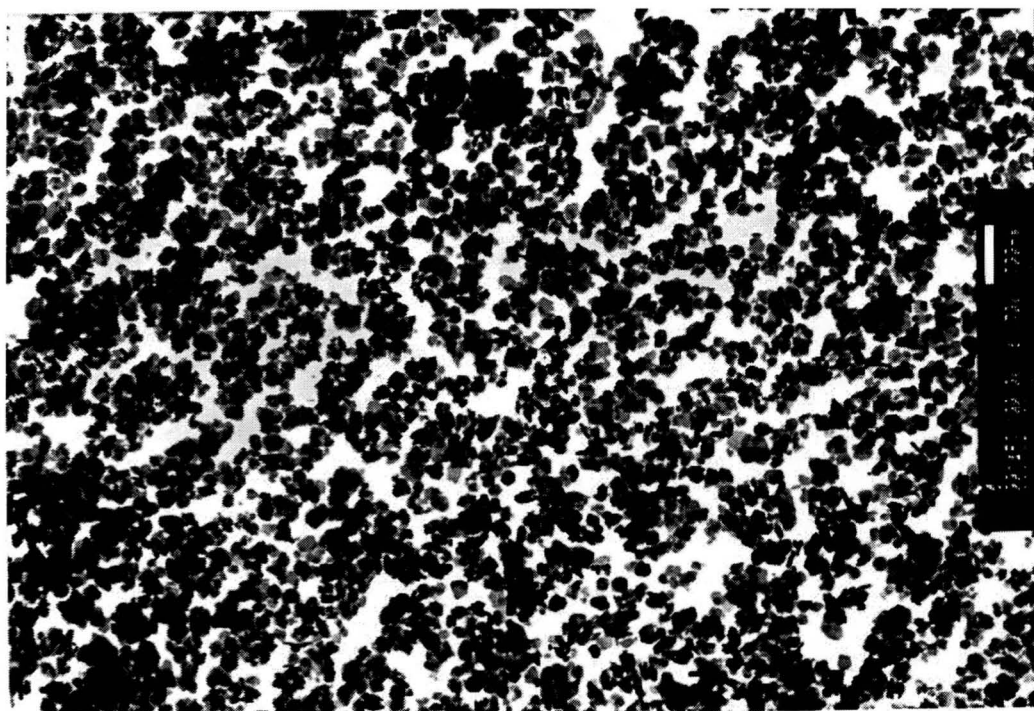


Fig. 1 TEM photograph of non-coated barium-ferrite particles.

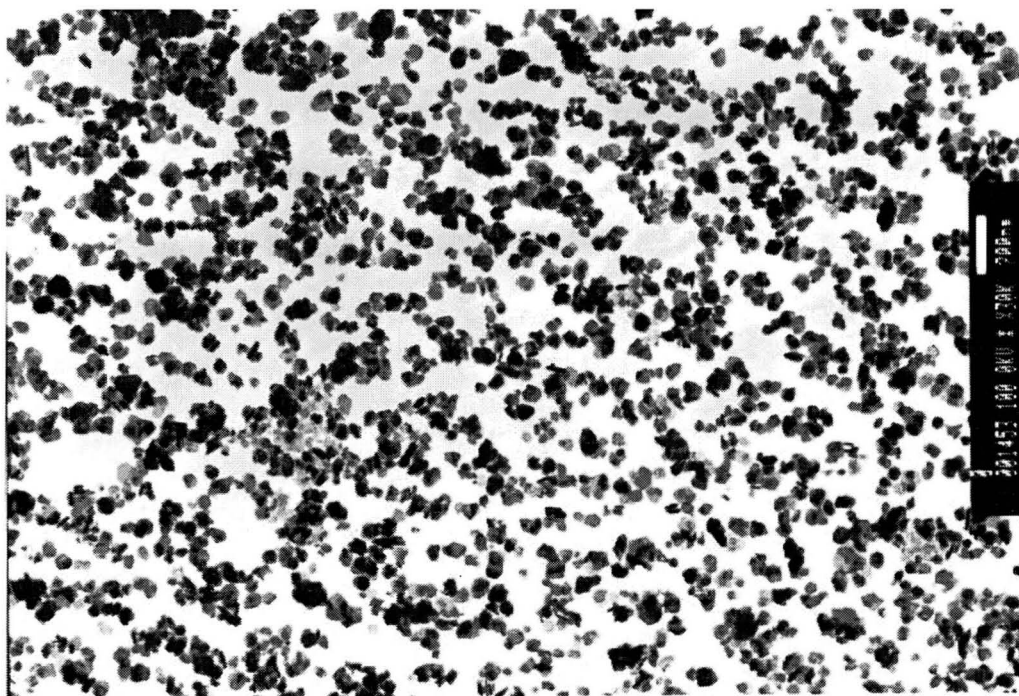


Fig. 2 TEM photograph of carbon-coated barium-ferrite particles (100:5).

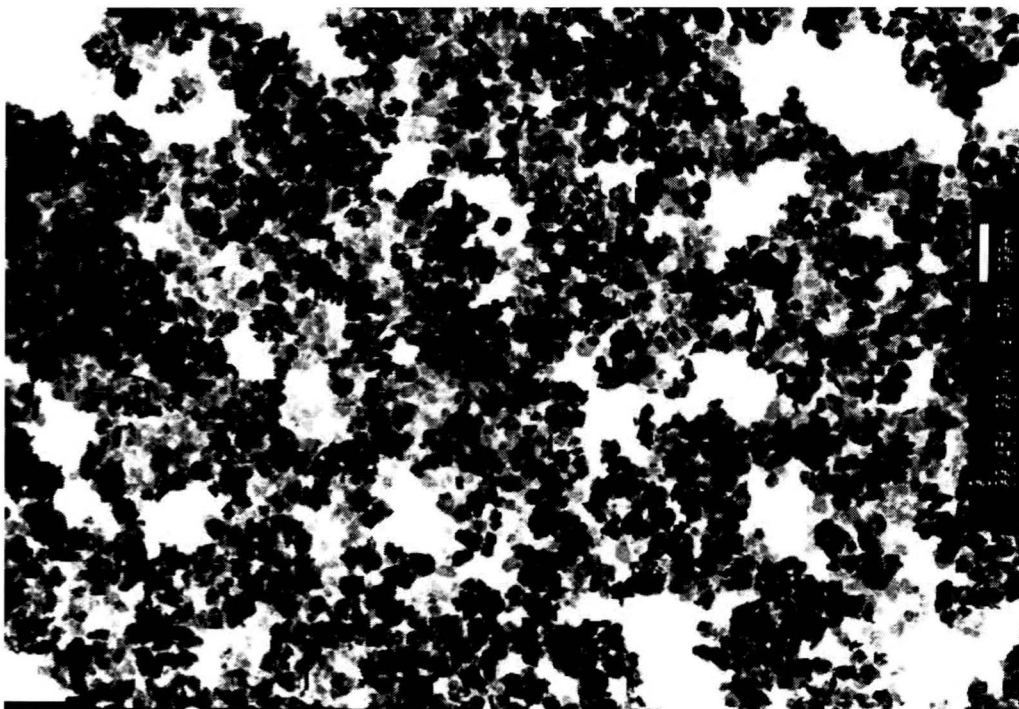


Fig. 3 TEM photograph of mixture of barium-ferrite and carbon-black particles (100:5).

Table 1 に得られた無処理およびカーボンブラック被覆バリウムフェライト粒子の粉体特性を示した。カーボンブラック被覆バリウムフェライト粒子では、無処理のバリウムフェライト粒子と比較して、非磁性成分であるカーボンブラックが加わることにより、粒子の飽和磁化が低下していた。その他の磁気特性に関してはほとんど変化が認められなかった。

Table 1 Characteristics of non-coated and carbon-coated barium ferrite particles

Kind of particles		Non-coated barium-ferrite	Carbon-coated barium-ferrite
Amount of carbon black added (wt% of particles)		0.0	5.0
Coercive force (Hc)	(kA/m)	164.6	165.4
Saturation magnetization (σ_s)	(Am ² /kg)	51.2	48.9
Specific surface area (SSA)	(m ² /g)	50.9	48.5
Analyzed carbon content of coated particles	(wt% of particles)	0.00	5.02
Analyzed Si content derived adhesive agent	(wt% of particles)	0.00	0.31

5.3.2 磁気テープの特性

Table 2 に無処理、カーボン被覆バリウムフェライト粒子、または物理混合粒子を用いて作製された磁性塗料、および磁気テープの特性を示した。カーボン被覆バリウムフェライト粒子では、無処理粒子に比較して同一条件で塗料化したときに塗料粘度が低く、ハンドリング上、扱い易い磁性塗料となっていた。さらに磁気テープにおいて高い角型比 (SQ) および配向度 (OR)、狭い保磁力分布 (SFD) が得られており、磁性塗料中において粒子が凝集を起こすことなく、バラバラに分散していたことが示唆された。バリウムフェライト粒子は板状で磁化容易軸が板面方向にあるため、今回の長手配向テープではテープ走行方向に対して粒子が屹立している状態と考えられる。テープ中のバリウムフェライト粒子の分散度合いを示す表面粗度 Ra が低減しているとともに、SFD が低減していることは、粒子

同士の凝集体が少なく、かつ屹立状態が均一であることを示していると思われる。今後の課題として、バリウムフェライト粒子が塗布膜中でバラバラに存在している状態を、断面 SEM 撮影を行って確認していく予定である。

Table 2 Characteristics of magnetic lacquer after 12h-dispersion and films containing barium ferrite particles

Carbon-coated iron metal particles or physical mixture of metal particles and carbon black		Non-coated barium-ferrite	Carbon-coated barium-ferrite	Physical mixture
Added carbon black amount	(wt% of particles)	0.0	5.0	5.0
			Coated	Mixed
Viscosity of magnetic lacquer at $D=1.92^{-1}$	(cP)	3920	1920	4890
Coercive force (Hc)	(kA/m)	183.7	187.3	183.0
Residual flux density (Br)	(mT)	188.3	187.6	176.7
Squareness ratio (SQ)	(-)	0.78	0.82	0.78
Orientation ratio (OR)	(-)	2.49	2.86	2.42
Switching field distribution (SFD)	(-)	0.40	0.34	0.41
Surface roughness (Ra) after 12h dispersion	(nm)	6.8	5.0	8.3
Electric resistance	(Ω/cm^2)	1.6×10^{11}	1.2×10^9	1.4×10^{10}

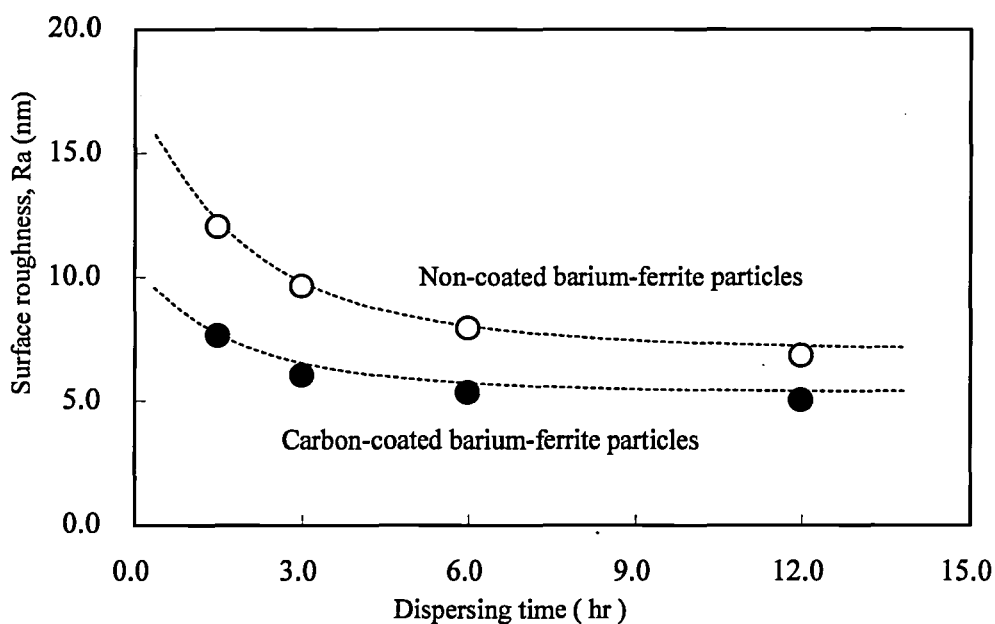


Fig. 4 Dispersion progress of non-coated and carbon-coated barium-ferrite particles.

Fig. 4 に塗料分散の時間経過に対する Ra の変化を示した。塗料分散の程度が進むと凝集粒子が消滅し、塗布膜の表面が平滑となり Ra 値が低減していくと考えられる。カーボン被覆型バリウムフェライト粒子では Ra 低減の速度が早く、かつより好ましい低いレベルまで Ra 値が低減することがわかった。これはより短い分散時間で、かつ高度なレベルまでバリウムフェライト粒子を分散させることができることを示しており、実用上非常に好ましいと考えられる。

以上の結果より、カーボンコーティングによって磁性塗料中のバリウムフェライト粒子同士の磁氣的凝集力が低減され、分散性が改善されたと思われる。また磁性層塗布面の電気抵抗を測定した結果、無処理粒子の場合と比較して 5wt%のカーボンコーティングによって 2 桁程度の低減が認められた (Table 2)。また静電気による張り付き、塵埃の付着が抑制され、磁気テープとして好適であることが判った。

5.4 まとめ

- (1) バリウムフェライト粒子表面への糊剤を使用したカーボンブラックコーティングを試み、粒子表面にカーボン層を設けることができた。
- (2) カーボン被覆バリウムフェライト粒子ではスタッキングに伴う磁氣的凝集力が緩和され、分散度が上がり、優れた表面平滑性が得られるとともに、磁気テープ中での配向性、保磁力分布が改善されていた。
- (3) カーボン被覆バリウムフェライト粒子では、電気抵抗が低減されており、5wt%のコーティングにより 2 桁程度の低減が認められた。

5.5 引用文献

- 1) Horiishi N. : “*Jisei Zairyo (Magnetic Materials)*”, p. 308, Sogo Gijutsu Center, Tokyo, Japan (1982).
- 2) Takada T. : *Japan Patent 59-175707* (1984)
- 3) Nagai N., N. Horiishi, M. Kiyama, and T. Takada : *Japan Patent 60-95902* (1985)
- 4) Nagai N., Y. Ota, M. Kiyama, and T. Takada : *Japan Patent 61-219723* (1986)
- 5) Hayashi K., M. Kamigaki, H. Morii, and K. Okuyama : *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2901 (2001)
- 6) Hayashi, K., M., Ohsugi, M., Kamigaki, B., Xia, and K., Okuyama : *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5** (7) J9-J12 (2002)
- 7) Nagai N. and N. Sugita : *Japan Patent 1-310511* (1989)
- 8) Sugita N., M. Maekawa, and N. Nagai : *Japan Patent 2-296733* (1990)

第6章

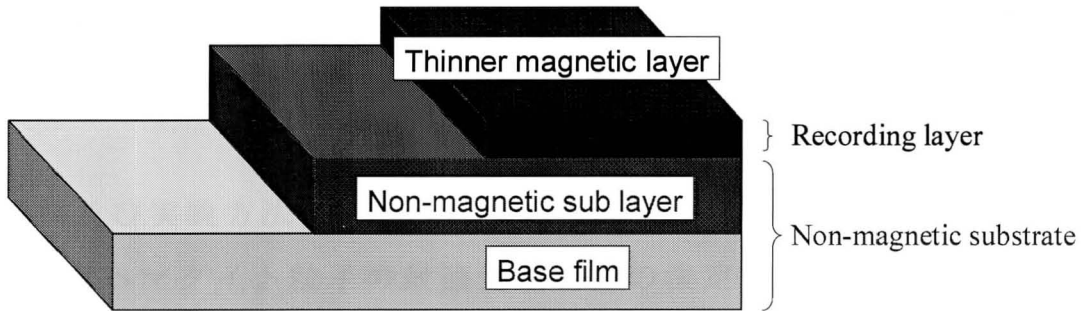
磁気記録媒体用ナノサイズヘマタイト粒子の焼成状態と非磁性基体の表面平滑性との関係

6.1 緒言

従来から、ビデオ用、コンピュータ用の磁気記録再生機器の小型軽量化、長時間記録化、および記録容量の増大が求められている。記録されるキャリア信号が短波長領域に移行し、磁気記録媒体の表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。それに伴って磁気記録媒体の高出力特性、殊にS/N比を向上させるために、磁気記録層を薄層化することが試みられている。¹⁾

しかしながら、磁気記録層が薄層化することによって、磁気記録層の表面平滑化および強度維持が困難になることが問題となっている。²⁾

現在、磁気記録層の薄層化に関しては、図 6.1 に示される通り、ベースフィルム等の非磁性支持体上に針状ヘマタイト粒子等の非磁性粒子粉末を結合剤樹脂中に分散させてなる非磁性下地層を設けることが提案、実用化されており、磁気記録媒体の表面平滑性および強度向上がはかられている。³⁻¹³⁾



Multi-layered magnetic tape

Fig. 6.1 Schematic illustration of multi-layered magnetic recording media having non-magnetic substrate using non-magnetic sub-layer materials.

近年では、パーソナルコンピューターやオフィスコンピューターの普及から、外部記録媒体として、データをバックアップするための磁気テープについては、より一層の記録容量向上が強く要求されているが、テープ一巻あたりの大きさが規定されているので、高容量化のためには、テープ全厚を薄くして一巻あたりのテープ長さを長くする必要はある。そのため磁気記録層のみならず、非磁性下地層および非磁性支持体の薄層化も強く要請されている。特に非磁性下地層を薄層化した場合、非磁性粒子粉末の粒子径およびその分散状態が磁気記録媒体の表面平滑性に大きく影響し、より細かい粒子をより均一に結合剤樹脂中に分散させることが必要になってきている。

本研究では非磁性下地層に用いられる非磁性粒子粉末のひとつである針状ヘマタイトについて、優れた表面平滑性を得るために、針

状ヘマタイト粒子の結合剤樹脂中での分散性改善に着目して、針状ヘマタイト粒子の調製における焼成状態のコントロールを熱処理条件の最適化の点から検討した。さらに、好ましい焼成状態を粒子径の異なる針状ヘマタイト粒子に応用し、その粒子性状と非磁性下地層の表面平滑性との関係について調査した。

6.2 試料及び実験方法

6.2.1 針状ヘマタイト粒子の最適焼成状態の決定

50L の反応容器中に所定量の硫酸第一鉄水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を添加し、攪拌を行いながら通気酸化することにより、平均長軸径 120nm、180nm、および 260nm の針状ゲーサイト (α -FeOOH) 粒子の懸濁液をそれぞれ調製した。以後、それぞれ G-1、G-2 および G-3 と略記する。各懸濁液の雑塩を洗浄したのち、焼結防止剤となる所定量のリン酸もしくはケイ酸塩水溶液を添加し、ゲーサイト表面に焼結防止剤処理層を形成させた後、さらに洗浄、固液分離を行い、3種類の焼結防止処理済み針状ゲーサイト粉末を得た。

まず始めに、ゲーサイト粒子 G-1 について最適焼成状態を求めるために以下の検討を行った。ゲーサイト粒子粉末をセラミック製回転炉（糸永鉄工株式会社製）に投入し、空気雰囲気下にて 500°C～740°C の範囲において加熱処理を行い、加熱脱水を経て、各々焼結状態の異なる針状ヘマタイト粒子を得た。加熱温度が 600°C において得られた針状ヘマタイト粒子の長軸径は 113nm であった。ヘマタイト粒子の長軸径は、原料のゲーサイト粒子のそれと比較して、脱水によって粒子内から水が抜けるため若干小さくなっていた。

ヘマタイト粒子の電子顕微鏡写真は透過型電子顕微鏡（Model JEM-100S、日本電子株式会社製）を用いて撮影した。粒子の平均

長軸径、平均短軸径は電子顕微鏡写真（ $\times 30000$ ）を縦方向、横方向にそれぞれ 4 倍に拡大した写真（ $\times 120000$ ）に示される粒子約 350 個について長軸径、短軸径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。ヘマタイト粒子の比表面積は B.E.T.法によって測定した値で示した。

続いて、得られた針状ヘマタイト粒子を結合剤樹脂溶液（スルホン基を有する塩化ビニル樹脂 30wt%とシクロヘキサノン 70wt%）およびシクロヘキサノンを混合してプラストミルで 30 分間混練して混合物を得た。得られた混練物を 1.5mm ϕ ガラスビーズ、結合剤樹脂溶液（スルホン基を有するポリウレタン樹脂 30wt%とメチルエチルケトン 35wt%およびトルエン 35wt%）、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンおよびトルエンとともにペイントシェーカーにて 6 時間混合分散を行って非磁性塗料組成物を得た。確認のためにミリング時間を 0.5 時間から 6 時間まで変えた実験を行い、上記 6 時間の混合分散において、得られる塗布膜の光沢度および表面粗度が一定値を示し、分散が十分に飽和状態になっていることを確認した。

得られたヘマタイト粒子を含む非磁性塗料の組成は、針状ヘマタイト粒子 100 重量部、スルホン基を有する塩化ビニル樹脂 10 重量部、スルホン基を有するポリウレタン樹脂 10 重量部、シクロヘキサノン 44.6 重量部、メチルエチルケトン 111.4 重量部、トルエン 66.9 重量部である。

得られた塗料を図 6.2 に示されるテープコーターを用いて、厚さ 14 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションコーターを用いて 55 μ m の厚さに塗布し、次いで乾燥させることにより非磁性下地層を形成させた。非磁性下地層の表面粗度は Surfcom-575A（東京精密株式会社製）を用いて下地層表面の中心線平均粗さ R_a を測定した。 R_a が小さいほど、塗布膜中でヘマタイト粒子の分散が

進み平滑な表面が形成されていることを示す。

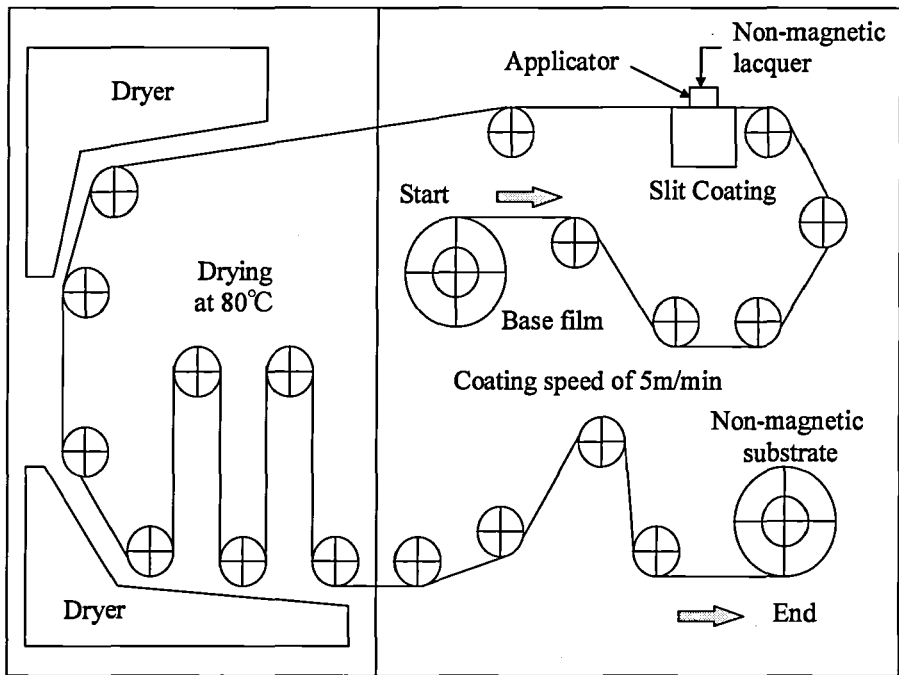


Fig. 6.2 Schematic illustration of automated coating device.

一連の実験における針状ヘマタイト粒子の焼成状態を後述の方法で定量化し、非磁性塗料の分散を経て最も優れた表面平滑性が得られた条件を抽出し、焼成状態の良好な領域を決定した。

6.2.2 最適焼成状態における粒子サイズの異なる各針状ヘマタイト粒子の設計および非磁性下地層への応用

6.2.1 で定量的に求めた最適焼成状態を、先に合成した残り2種類の針状ゲーサイト粒子 G-2 および G-3 に応用して、焼成状態が最適の領域において、それぞれ平均長軸径 152nm、231nm の針状ヘマタイト粒子を調製し、得られた粒子の性状を評価した。

続いて、得られた二種類の針状ヘマタイト粒子について、先述の

塗料組成において、分散が飽和している領域までミリング時間を変化させて塗料分散を行い、6時間分散にて分散が飽和状態にあることを確認した。6.2.1の平均長軸径113nmの針状ヘマタイト粒子の場合とあわせて、分散飽和状態における三種類の非磁性塗料を得た。得られた塗料を塗布して得られた非磁性下地層塗布膜の表面平滑性を測定し、針状ヘマタイト粒子の性状と非磁性塗布膜の表面平滑性との相関を調べた。

6.3 実験結果および考察

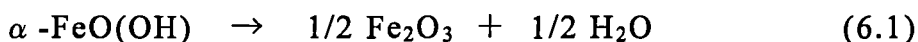
6.3.1 針状ヘマタイト粒子の最適焼成状態の決定

得られた針状ヘマタイト粒子の性状を表6.1に示した。

Table 6.1 The characteristics of heat-treated acicular hematite particles.

α -FeOOH precursor		G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-2	G-3
Heating temperature (°C)		500	550	600	650	700	740	650	670
$S_{BET} (\times 10^3)$	(m^2/kg)	80.7	75.5	63.3	56.8	44.0	28.6	50.5	35.5
Particle length	(nm)	118	117	113	105	86	73	152	231
Particle width	(nm)	18	16	16	16	21	23	21	27
Particle volume $V_p (\times 10^4)$	(nm^3)	3.82	3.00	2.89	2.67	3.79	3.86	6.62	16.77
$S_{STEM} (\times 10^3)$	(m^2/kg)	45.6	51.0	51.1	51.3	40.8	38.4	38.9	29.9
S_{BET}/S_{STEM}	(-)	1.77	1.48	1.24	1.11	1.08	0.74	1.30	1.19

一般にゲーサイト粒子は(6.1)式で示される通り 250~400°Cで結晶水を放出し、酸化物に転化することが知られている。¹⁴⁾



針状ヘマタイト粒子の焼成状態の概念図を図6.3に示した。

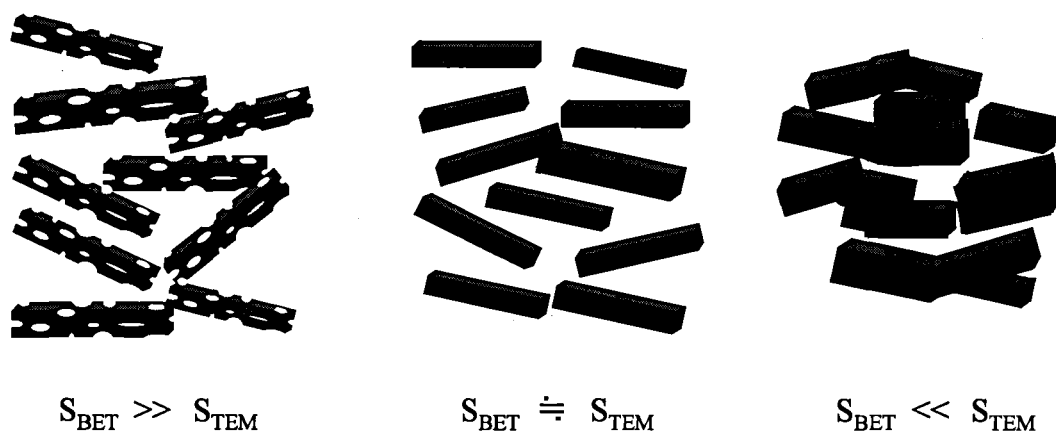


Fig. 6.3 Schematic illustration of acicular hematite particles.

ゲーサイト粒子が加熱脱水されると、当初結晶水が抜けたあとに空孔が生じており、大きな B.E.T.比表面積を示している。熱処理温度を上げて加熱脱水の程度を強くすると、生じた空孔が粒子表面成分の融解によって塞がれるため、徐々に小さくなり粒子の B.E.T 比表面積が小さくなっていくと考えられる。さらに熱処理温度を上げ、加熱脱水の程度を強くしすぎると、粒子同士同士の焼結が生じ始め、B.E.T.比表面積は極端に小さくなる傾向が認められた。

ヘマタイト粒子の B.E.T.比表面積が大きく、表面の濡れ面積が大きい場合には、塗料分散において多量の溶剤が粒子の濡れに消費されるため分散性が悪くなると考えられる。従って、粒子の分散性を上げるには、ヘマタイト粒子表面の空孔をできるだけ無くし、濡れ面積を低くすることが好ましいと思われる。逆に濡れ面積を低くす

るために加熱脱水の程度を高くしすぎると、空孔はなくなるものの、粒子同士の焼結が生じ、実際に塗料中で挙動する見掛け粒子のサイズが大きくなり平滑な非磁性下地層表面が得られにくくなると考えられる。

そこで、粒子表面の空孔の程度と、焼結の度合いを定量化するため、焼結性状因子 (Sintering-parameter) として $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ を提案した。ここで S_{BET} は B.E.T.法で求めたヘマタイト粒子の比表面積である。 S_{STEM} は透過型電子顕微鏡観察より求めたヘマタイト粒子の平均長軸径 L (m)と平均短軸径 w (m)とを用い、短軸面が正方形の直方体と粒子を仮定して(6.2)式によって求めた比表面積である。ヘマタイト粒子の密度 ρ_p は $5.24 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ を用いた。¹⁵⁾

$$S_{\text{STEM}} = (4Lw + 2w^2) / (V_p \cdot \rho_p) \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (6.2)$$

(ただし粒子体積 $V_p=Lw^2$)

表面に空孔が存在するヘマタイト粒子では、 $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ の値は大きくなり、逆にヘマタイト粒子が焼結によって固着を起こした場合には $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ の値は小さくなる。 $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ が 1.0 に近いときは、見掛けの粒子形状と B E T 法によって求められた比表面積が同じであり、直方体モデルにおいて空孔がほとんど無い状態であると推定される。

図 6.4 に針状ヘマタイト粒子の焼結形状因子 $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ と非磁性下地層表面の中心線平均粗さ R_a との相関を示した。得られたプロットを目視により曲線で結んだ。

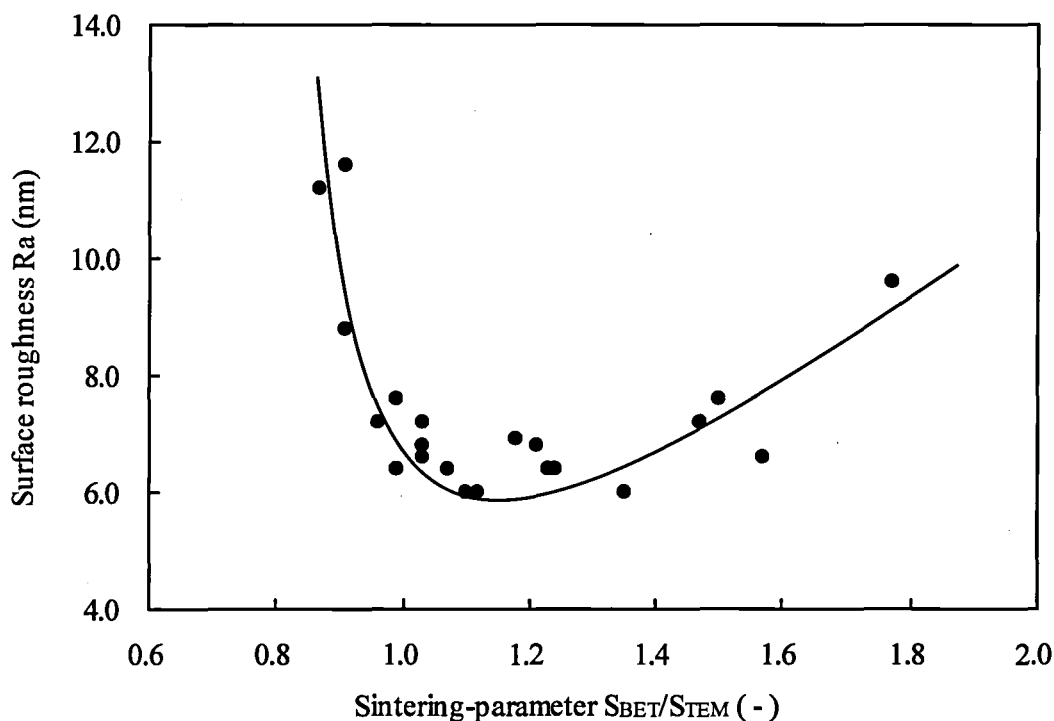


Fig. 6.4 The relationship between S_{BET}/S_{TEM} and Surface roughness on non-magnetic substrates.

図 6.4 より、 S_{BET}/S_{TEM} が 1.0 から 1.4 のあたりで Ra が最小になり、この領域で最も優れた表面平滑性が得られていることが判った。 S_{BET}/S_{TEM} がおよそ 1.4 より大きい領域では徐々に Ra 値が増大し、また S_{BET}/S_{TEM} がおよそ 1.0 より小さい領域では急激に Ra 値が増大し、ともに平滑性が悪化していた。 S_{BET}/S_{TEM} の最適範囲が 1.0 から若干高めにならなかった理由としては、粒子が必ずしも直方体でないこと、また粒子径分布を考慮していないことなどが考えられる。

図 6.5～6.7 に今回の実験に用いた S_{BET}/S_{TEM} が 1.0～1.4 の範囲にあるヘマタイト粒子、 S_{BET}/S_{TEM} が 1.4 を超える粒子、 S_{BET}/S_{TEM} が 1.0 よりも小さいヘマタイト粒子をそれぞれ示した。図 6.5 に示された $S_{BET}/S_{TEM}=1.24$ の粒子では、粒子内に空孔がほとんど認められないため、電子顕微鏡観察では粒子の輪郭がはっきりとしており、か

つ粒子同士の焼結がほとんど認められなかった。図 6.6 に示された $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}} = 1.77$ の粒子では粒子内部に空孔が多く残っていることがうかがえた。図 6.7 に示された $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}} = 0.74$ の粒子では、一次粒子同士が固着している傾向が認められるとともに粒子の軸比が小さくなる傾向が認められ、焼結が進んでいた。

$S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ がおよそ 1.4 より大きい領域では、粒子径から求めた比表面積よりも実際の比表面積が大きくなっており、粒子内部に脱水に伴う空孔が存在し、スポンジ状になっていることから塗料分散性が悪化して十分に良好な表面粗度が得られなかったものと推定される。また $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ がおよそ 1.0 より小さい領域では過度の加熱に伴って粒子同士が固着により焼結し、見かけの比表面積よりも実際の比表面積の方が小さくなっていた。特に $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ がおよそ 1.0 より小さい領域では表面平滑性悪化の程度が顕著であり、非磁性下地層への応用においてはヘマタイト粒子の焼結は致命的な欠点であるといえる。

今回、 $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ が 1.24 の平均長軸径 113nm の針状ヘマタイト粒子を得ることができ、同一ゲーサイト G-1 を用いた針状ヘマタイトの合成実験の中で非常に良好な結果を示した。このように加熱温度を調整して、それぞれのヘマタイト粒子の焼結形状因子 $S_{\text{BET}}/S_{\text{STEM}}$ を適切にコントロールすることにより、焼結がほとんど無く、かつ脱水工程に生じる空孔の影響が少なくすることができ、非磁性塗料における塗料分散に優れた針状ヘマタイト粒子を得られたと考えられる。



Fig. 6.5 TEM picture of acicular hematite particles at $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}=1.24$.



Fig. 6.6 TEM picture of acicular hematite particles at $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}=1.77$.



Fig. 6.7 TEM picture of acicular hematite particles at $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}=0.74$.

6.3.2 最適焼成状態における粒子サイズの異なる針状ヘマタイト粒子の設計および非磁性下地層への応用

6.3.1の結果に基づいて、他の針状ゲーサイト G-2 および G-3 を出発原料とした場合、得られた針状ヘマタイト粒子の $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ はそれぞれ 1.30 および 1.19 であった。得られたそれぞれの針状ヘマタイト粒子を図 6.8～6.9 に示した。各粒子の脱水反応において、その焼成状態はゲーサイト粒子の持つ鉄以外の微量成分の影響を受けるため、焼成状態を同等程度に合わせるために、加熱処理温度をそれぞれ調整した。焼成状態を同等程度に合わせた場合、出発原料である針状ゲーサイト粒子の形状を反映して、相応の粒子サイズを持つ針状ヘマタイト粒子が得られた。針状ヘマタイト粒子の特性を表 6.1 に併記した。



Fig. 6.8 TEM picture of acicular hematite particles whose length was 152nm.

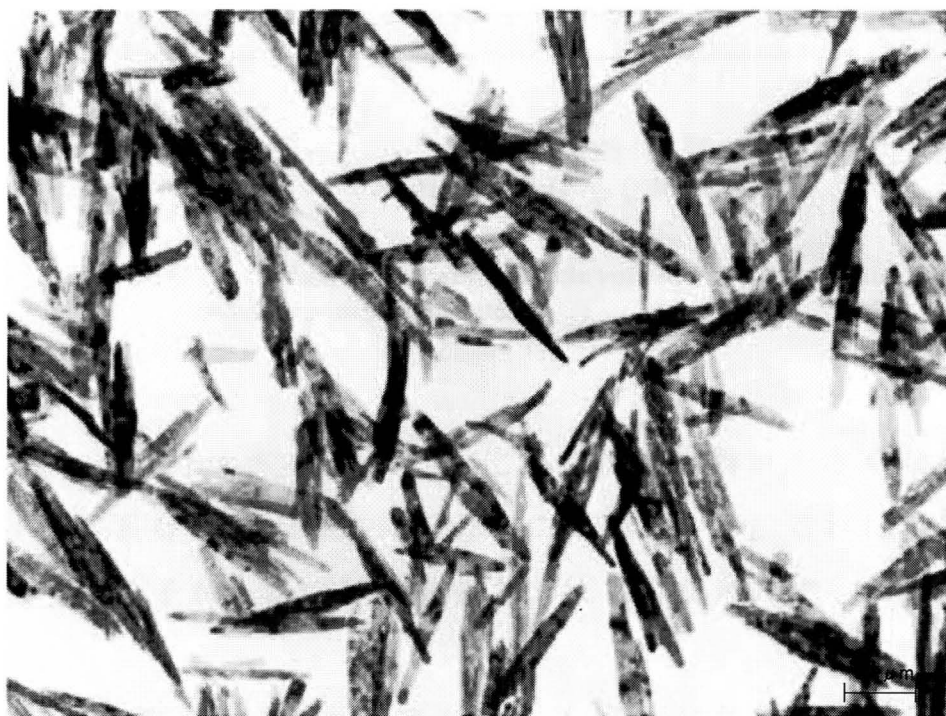


Fig. 6.9 TEM picture of acicular hematite particles whose length was 231nm.

得られたそれぞれの針状ヘマタイトを用いて先述の方法にて非磁性塗料を作製し、ベースフィルムに塗布して、塗布膜表面の中心線平均粗さ Ra を測定した。

図 6.10 に針状ヘマタイトの粒子体積と得られた中心線平均粗さ Ra の関係を示した。

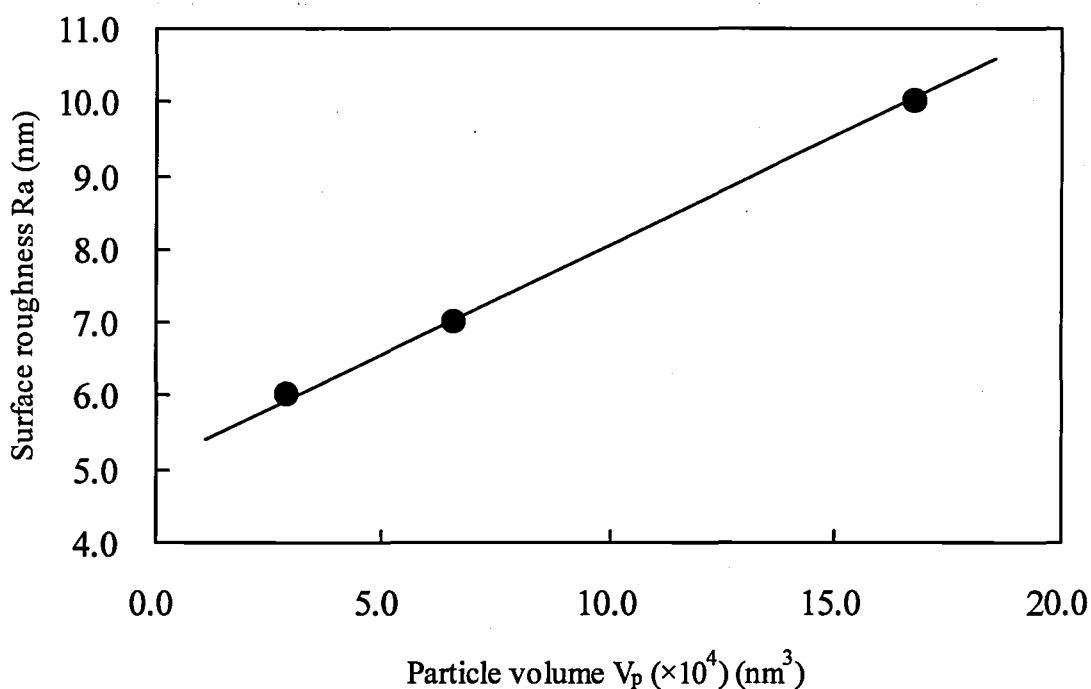


Fig. 6.10 The relationship between particle volume and Surface roughness on non-magnetic substrates.

針状ヘマタイト粒子が微粒子化され粒子体積が小さくなるに伴って、より良好な Ra 値が得られることがわかる。これは塗布膜中に存在する粒子が小さいほど緻密な表面状態を形成するためと考えられる。

一般的に粒子サイズが小さくなると、それに伴って塗料分散が難しくなり、表面平滑性を損なう傾向にあるが、本報の針状ヘマタイト粒子の場合には、最適な焼成状態を保てば針状ヘマタイトの微粒

子化に際しても、実用的に分散性を損なうことなく粒子サイズに応じた塗布膜の表面平滑性が得られることが示唆された。

6.4 まとめ

重層磁気記録媒体に用いられる針状ヘマタイトの性状が塗料分散性に大きく影響を与えており、B.E.T法を用いて測定した S_{BET} および電子顕微鏡写真の粒子形骸から求められた比表面積 S_{TEM} の比で表される焼結性状因子 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ が概ね1.0~1.4の範囲において非磁性下地層の表面平滑性が良好になることが判った。

粒子体積と塗布膜の表面平滑性は強い相関があり、粒子径を細かくすると表面平滑性が改善される傾向にある。焼結性状因子を考慮した適切な焼成状態にすることで、優れた塗料分散を経て、それぞれの粒子サイズに応じた良好な表面平滑性が得られることが判った。

6.5 引用文献

- 1) Tsuji, N. ; "Jikitehpu no hyoumennkouzou to Seishitsu, Jikitehpuheddo Soukoukei no Masatsumamou Hasseigenin to Toraburu Taisaku," p.177-183, *Kogyo Jouhou Center*, Tokyo, Japan (1987).
- 2) Seto, J. ; "Jikitehpu no Kikaiteki-Seishitsu to reorojii, Jiseizairyo no Kaihatsu to Jihun no Koubunsanka Gijutsu," p.74-93, *Sogo Gijutsu Center*, Tokyo, Japan (1982).
- 3) Mizushima, K. and N. Umebayashi ; *Japan Patent 62-159338* (1987).
- 4) Ogawa, H., S. Saito and T. Miura ; *Japan Patent 63-187418* (1988).
- 5) Takeda, K., I. Sasaki, A. Hariguchi and T. Deno ; *Japan Patent 4-167225* (1992).
- 6) Ejiri, K. and H. Inaba ; *Japan Patent 4-325915* (1992).
- 7) Kurematsu, M., H. Hatanaka, T. Satake and Y. Ueyama ; *Japan Patent*

- 5-73882 (1993).
- 8) Inaba H., K. Ejiri, N. Abe, K. Masaki and H. Araki ; “ The Advantage of the Thin Magnetic Layer on a Metal Particulate Tape, “ *IEEE Transactions on Magnetics*, 29, 6, 3607-3612 (1993).
- 9) Inaba H., K. Ejiri and K. Masaki ; *Japan Patent 5-182177* (1993).
- 10) Isobe, R., T. Yanagida and K. Imai ; *Japan Patent 5-347017* (1993).
- 11) Hayashi, K., K. Iwasaki, Y. Tanaka, M. Ohsugi, T. Harada, M. Isoai and K. Takama ; *Japan Patent 6-60362* (1994).
- 12) Saito S., H. Inaba and A. Kashiwagi ; ” Developments and Advances in Thin Layer Particulate Recording Media, ” *IEEE Transactions on Magnetics*, 31, 6, 2859-2864 (1995).
- 13) Ejiri, K., H. Inaba and A. Kashiwagi ; “ Development of Particulate Media with ultra-thin Magnetic Layer, ” *The 73rd Conference of the Chemical Society of Japan*, p.181, Morioka, Japan (1997).
- 14) Kagakudaijiten henshuiinkai ed.; “Kagaku Dai Jiten,” vol. 5, p.29-30, *Kyoritsu Shuppan*, Tokyo, Japan (1963).
- 15) Kirk-Othmer; “Encyclopedia of Chemical Technology,” vol. 13, p.775, *Wiley-Interscience*, New York, USA (1978).

第 7 章

総括

第 1 章では、本学位論文で取り上げた機能性ナノ粒子の特性、合成とその応用について概説した。

第 2 章では、ポリオール法による高保磁力をもつ FePt ナノ粒子の合成について検討し、得られた FePt ナノ粒子の特性評価を通じて以下のことが判明した。

単分散であって、かつ凝集しない平均粒子径 3nm の FePt ナノ粒子が溶液法により鉄アセチルアセトナート $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、白金アセチルアセトナート $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、苛性ソーダの溶解した還元剤および溶剤としてのエチレングリコール、およびナノ粒子表面に修飾剤として結合し分散作用をする N、N'-ジメチルアミノエトキシエタノール $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$ (花王試薬 No. 23) を用いて合成できたことを報告した。

次いで、Fe 含有率を x とした FePt ナノ粒子の組成 $\text{Fe}_x\text{Pt}_{(100-x)}$ にて、 x はプレカーサー $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の濃度に比例することを見出した。

さらに、合成した FePt ナノ粒子を 580°C でアニーリング処理すると、FePt の組成が $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ のとき保磁力 H_c が室温にて 10 k Oe という大きな値が得られ、この組成のとき最も規則化された構造が示されることを見出した。また、この組成の FePt のキュリー温度は 597K で熱的にも安定であることを確認した。

第3章では、FePtAg ナノ粒子の合成とアニーリング温度の低減について検討し、第2章と同様にポリオール法を用いて得られた FePtAg ナノ粒子の特性評価と、アニーリング温度について考察した結果、以下のことが判明した。

粒子径の揃ったシングルナノ領域の FePtAg ナノ粒子が Pt(acac)₂、Fe(acac)₃、および Ag(acac)の同時ポリオール還元法によって合成された。FePt に第3元素として Ag を添加することは純粋な FePt ナノ粒子の場合よりもより低温度で fcc 相から fct 相へと結晶変態させることが分かった。

350°C で 30 分間 H₂/Ar 還元雰囲気中でアニーリング処理することで、FePtAg ナノ粒子の保磁力は 0.2T も増加し、FePt は一部 L1₀ 相をもつ強磁性を示すことがわかった。この結晶変態温度レベルの低下は 550°C 以上ではナノ粒子構造が崩壊、欠損などといった不具合が無くなることを示唆するものであった。

次に、ESCA 分析によって、FePtAg ナノ粒子表面に Ag や炭素原子が多量に存在していることを確認できた。そのために酸素分子による FePtAg 表面の酸化が緩和され、FePtAg ナノ粒子の強磁性は通常の FePt ナノ粒子より大きくなり、低温度でアニーリング処理においても安定であることがわかった。

第4章では、3次元規則的配列構造をもつ強磁性でかつ安定化された世界初の FePt ナノ粒子ポーラス体磁性薄膜の作製を試み、以下のことを明確にした。

まず、PSL 粒子のみを滴下して自然乾燥させ、ポーラス体のテンプレートを作り、ヘキサン溶媒の FePt 溶液を滴下し、テンプレートの隙間を満たし、大気中で加熱して薄膜を形成

し、さらに Ar/H₂ 雰囲気において還元処理を行うことで 3 次元構造を有する強磁性 FePt ナノ粒子ポーラス材料が得られた。

次に、FePt ポーラス材料を創製する際、先に PSL 粒子を蒸発させてポーラス体としたのち、再加熱した方がより広範囲に規則的な細孔配列を持つポーラス材料を得ることが出来ると判った。

第 5 章では、次世代の磁気記録材料として有望なナノサイズのバリウムフェライト粒子をコアとして、カーボンによる被覆処理を行い、得られたカーボン被覆バリウムフェライト粒子の調製を試みた結果、以下のことが判明した。

バリウムフェライト粒子表面への糊剤を使用したカーボンブラックコーティングを試み、粒子表面にカーボン層を設けることができた。

カーボン被覆バリウムフェライト粒子ではスタッキングに伴う磁氣的凝集力が緩和され、分散度が上がり、優れた表面平滑性が得られるとともに、磁気テープ中での配向性、保磁力分布が改善されていた。

カーボン被覆バリウムフェライト粒子では、電気抵抗が低減されており、5wt%のコーティングにより 2 桁程度の低減が認められた。

第 6 章では、酸化鉄ナノ粒子の工業材料への応用を検討し、熱処理を経て合成されたナノサイズヘマタイト粒子が、高密度重層磁気記録媒体用の下層材料として適用されたときの性能調査を行った結果、以下のことが判明した。

重層磁気記録媒体に用いられる針状ヘマタイトの性状が塗料分散性に大きく影響を与えており、B.E.T法を用いて測定した S_{BET} および電子顕微鏡写真の粒子形骸から求められた比表面積 S_{TEM} の比で表される焼結性状因子 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ が概ね1.0~1.4の範囲において非磁性下地層の表面平滑性が良好になることが分かった。

粒子体積と塗布膜の表面平滑性は強い相関があり、粒子径を細かくすると表面平滑性が改善される傾向にある。焼結性状因子を考慮した適切な焼成状態にすることで、優れた塗料分散を経て、それぞれの粒子サイズに応じた良好な表面平滑性が得られることが分かった。

謝辞

本論文の作成にあたり、終始、懇切丁寧なる御指導と、有益な御助言を賜り、学位取得に導いてくださいました広島大学大学院 工学研究科 教授 奥山喜久夫博士に、謹んで御礼を申し上げます。

また、本論文に対して有益な御教示を賜りました広島大学大学院 工学研究科 教授 山中昭司博士、同教授 迫原修治博士、同教授 吉田英人博士に謹んで感謝の意を表します。

本研究における前段、第2章から第4章の内容は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の材料ナノテクノロジープログラムである「ナノ粒子の合成と機能化技術」プロジェクトの一環としてナノ磁性材料の研究としてなされたものであり、プロジェクトリーダーの広島大学大学院 工学研究科 教授 奥山喜久夫博士、およびサブプロジェクトリーダーの東京大学大学院 工学研究科 教授 山口由岐夫博士、並びに岩木 貫 博士、東京農工大学 准教授 ウレットレンゴロ博士、広島大学大学院 工学研究科 助手 フェリーイスカンダル博士、戸田工業株式会社 創造本部 柿原康男氏、湯浅香苗氏および該プロジェクトの関係研究員の方々の暖かい御指導と御助言に対し、心から厚く御礼申し上げます。

次に本研究における後段、第5章から第6章の内容は、戸田工業にて永年培ってきた、ナノサイズ機能性粒子研究の一環として、ナノコーティングおよびナノ焼成技術を応用して、磁性材料および非磁性材料への展開を図ったものであり、該研究を遂行するにあたり、全面的な協力とご支援を頂いた戸

田工業株式会社 創造本部 技術開発グループの林 一之氏、岩崎敬介氏、石谷誠治氏、法務グループ 佐藤理香氏をはじめとする戸田工業の社員の皆様に厚く御礼を申し上げます。

最後に本論文を完成させるにあたり、終始理解と支援をしてくれた妻 稔恵、長女 征良に深く感謝の意を表します。

2009年3月

戸田俊行