

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/128371 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/09 (2006.01) *H01F 1/057* (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01) *H01F 1/08* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *H01F 41/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057645
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012)
- (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 2011-063658 2011 年 3 月 23 日(23.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 愛知製鋼株式会社 (AICHI STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本蔵 義信 (HONKURA Yoshinobu) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 御手洗 造成 (MITARAI Hironari) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 松岡 浩 (MATSUOKA Hiroshi) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東

海市荒尾町ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 三嶋 千里 (MISHIMA Chisato) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 野口 健児 (NOGU-CHI Kenji) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 土井 洋幸 (DOI Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP).

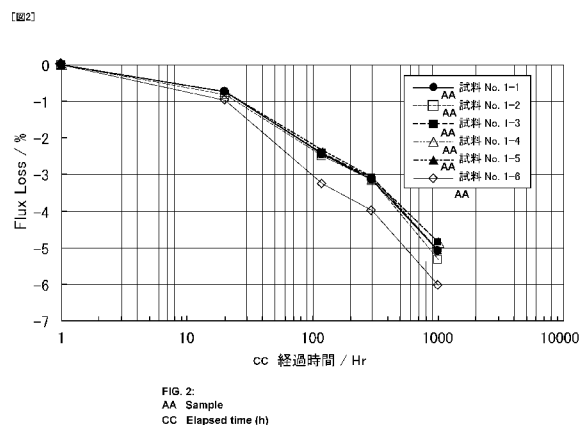
(74) 代理人: 森岡 正往, 外 (MORIOKA Masayuki et al.); 〒4910838 愛知県一宮市猿海道一丁目 4 番 5 号 ファーブル 203 号 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[続葉有]

(54) Title: RARE-EARTH MAGNETIC POWDER, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, COMPOUND OF SAME, AND BOND MAGNET OF SAME

(54) 発明の名称: 希土類磁石粉末、その製造方法、そのコンパウンドおよびそのボンド磁石



(57) Abstract: A rare-earth magnetic powder for obtaining a bond magnet having exceptional environmental resistance is provided. This rare-earth magnetic powder is characterized in comprising: pulverulent particles obtained by aggregation of $R_2TM_{14}B_1$ crystals that are tetragonal compounds of a rare-earth element (R), boron (B), and a transition metal (TM); the outer surface of the pulverulent particles being covered by a passive state film. The magnetic properties of a bond magnet manufactured using the pulverulent particles are not readily degraded by oxidation or moisture even in severe environments because the bond magnet comprises pulverulent particles covered by the passive state film. Specifically, a bond magnet having highly exceptional environmental resistance is obtained using this rare-earth magnetic powder.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/128371 A1



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

耐環境性に優れたボンド磁石等が得られる希土類磁石粉末を提供する。本発明の希土類磁石粉末は、希土類元素 (R) とホウ素 (B) と遷移元素 (TM) との正方晶化合物である $R_2TM_{14}B_1$ 型結晶が集合した粉末粒子により構成され、この粉末粒子の外表面が不動態被膜により被覆されていることを特徴とする。この希土類磁石粉末を用いて製造されたボンド磁石は、不動態被膜で被覆された粉末粒子からなるため、厳しい環境下に曝されても、酸化や水分によって磁気特性が劣化し難い。すなわち、本発明の希土類磁石粉末を用いれば、非常に耐環境性に優れるボンド磁石が得られる。

明 細 書

発明の名称：

希土類磁石粉末、その製造方法、そのコンパウンドおよびそのボンド磁石 技術分野

[0001] 本発明は、耐酸化性に優れた希土類磁石粉末、その製造方法、その希土類磁石粉末を用いたコンパウンドおよびボンド磁石に関する。

背景技術

[0002] 希土類磁石は、非常に高い磁気特性を発揮するため、省エネルギー化や軽量化が望まれる電化製品や自動車等の各種機器へ利用されつつある。希土類磁石には、希土類磁石粉末（適宜「磁石粉末」という。）の焼結体や緻密な成形体からなる緻密磁石と、磁石粉末をバインダー樹脂で固めたボンド磁石とがある。最近では、成形自由度が高く軽薄部品の製造に適したボンド磁石が多用される傾向にある。

[0003] ところで、ボンド磁石を構成する磁石粉末は、鉄や希土類元素を主成分とするため、その製造過程や搬送中は勿論、ボンド磁石の使用中でも、酸素や水分によって酸化され易い。このような酸化は、磁石粉末を劣化させ、ボンド磁石の磁気特性を低下させる。

[0004] このような酸化を抑止するために、磁石粉末やボンド磁石の表面に、樹脂やメッキなどのコーティングを施すことが考えられる。しかし、いずれもコスト高である上、十分な酸化防止効果が得られず、実用化には至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平4－87305号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の特許文献1では、上述したコーティング等と異なり、酸化を抑止す

る不動態被膜を磁石粉末に形成することが提案されている。しかし、特許文献 1 には、酸素濃度：1～20%、雰囲気温度：60～200℃で酸化処理を行うことしか記載されておらず、具体的にどのような試料に対して、どのような酸化処理を施せばいいのか、全く記載されていない。

[0007] しかも、特許文献 1 にある図 1 には、不動態被膜を形成することにより、長期にわたり減磁が全く生じないことが示されている。また同公報の図 2 には、酸化処理をした磁石粉末の保磁力が、その酸化処理をしない磁石粉末の保磁力の約 2/3 以下にまで低下することが示されている。ところが、当該分野の技術常識からして、記載されている条件下での処理ではそのようなことはいずれも到底考えられない。つまり、上記の特許文献 1 の記載内容は明らかに疑わしく、単なる希望的内容を述べたものに過ぎず、実質的には有効な技術的提案を何らしていないに等しい。

[0008] 本発明は、このような事情の下で為されたものである。すなわち、耐酸化性に優れる現実的な希土類磁石粉末を提供することを目的とする。また、その磁石粉末の製造方法と、その希土類磁石粉末を用いたコンパウンドおよびボンド磁石も併せて提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者はこの課題を解決すべく鋭意研究し試行錯誤を重ねた結果、特定雰囲気下で酸化処理した磁石粉末の粉末粒子の表面に、その磁石粉末の耐酸化性を大きく向上させ得る不動態被膜が形成されることを新たに見出した。この成果をさらに発展させることにより、以降に述べる本発明を完成するに至った。

[0010] 《希土類磁石粉末》

(1) 本発明の希土類磁石粉末は、希土類元素 (R) とホウ素 (B) と遷移元素 (TM) との正方晶化合物である $R_2TM_{14}B_1$ 型結晶が集合した粉末粒子により構成される希土類磁石粉末であって、前記粉末粒子は、外表面を被覆する不動態被膜を有することを特徴とする。

[0011] (2) 本発明の希土類磁石粉末 (適宜「磁石粉末」という。) は、外表面が

化学的に安定な不動態被膜で被覆された粉末粒子からなる。この不動態被膜により、本発明の磁石粉末は酸化が抑止され、優れた耐酸化性を発現する。このため、本発明の磁石粉末自体の保管性や取扱性が向上することは勿論のこと、この磁石粉末を用いたボンド磁石等は優れた耐環境性を発現し、高い磁気特性を長期間にわたり安定的に発揮し、その利用範囲が一層拡大し得る。

[0012] (3) ここで本発明の不動態被膜は、現状、その組成や形態等の詳細が必ずしも明らかではないが、酸素遮蔽性の高い（換言すると、酸素透過性の低い）緻密な酸化被膜であると考えられる。具体的にいえば、本発明に係る不動態被膜は、磁石粉末の組成から推察して、Rおよび／またはTMの酸化物からなる不動態酸化被膜であると考えられる。勿論、粉末粒子が、RやTM以外の金属元素（例えば、典型金属元素であるAl、Ga、Zn等）を有する場合、不動態酸化被膜がそのような金属元素の酸化物（例えば、 Al_2O_3 ）からなることはあり得る。ちなみに、このような金属元素は、母合金の段階から原始的に存在する場合もあれば、拡散処理等によって後発的に供給される場合もあり、いずれでもよい。さらに不動態酸化被膜は、単種の酸化物のみからなる場合にかぎらず、複数種の酸化物からなる複合酸化被膜であってもよい。

[0013] なお、酸化被膜からなる不動態被膜は、比較的安価に形成され、また薄く形成されるので磁石粉末の磁気特性にほとんど影響を及ぼさない。

[0014] (4) 本発明の不動態被膜は、その組成、構造、形態等を問わないが、化学的に安定で長期にわたって優れた酸素遮蔽性を発現するには、ある程度の膜厚を有すると好適である。具体的にいうと、不動態被膜の膜厚は、30nm以上、40nm以上さらには50nm以上であると好ましい。

[0015] ちなみに不動態被膜は、単なる酸化被膜とは異なり、酸素遮蔽性に優れる緻密な被膜であるため、その膜厚はそもそも過大にはなり難い。敢えていうなら、不動態被膜の膜厚は300nm以下さらには200nm以下程度であると好ましい。

[0016] なお、不動態被膜の膜厚は、粉末粒子の表面をオージェ電子分光分析法（A E S : Auger Electron Spectroscopy）により観察して得られた深さ（Depth）－強度（Intensity）に関するグラフから特定した。具体的には、先ず、そのグラフ上の最大強度（ I_{max} ）を特定し、さらにその15%の強度（ $I_s = 0.15 \times I_{max}$ ）を求める。この強度 I_s となるライン L_s と、前記グラフとの交点 P_s を求める。この P_s の深さ（ D_s ）を、本明細書でいう粉末粒子の表面に形成される被膜の「膜厚」とする。この様子を図1 A および図1 B に例示した。図1 A の場合なら $I_{max} = 69300$ 、 $I_s = 10400$ 、 $D_s = 104 \text{ nm}$ となり、本発明でいう膜厚は 104 nm として特定される。ちなみに図1 B の場合なら $I_{max} = 67100$ 、 $I_s = 10100$ 、 $D_s = 22.5 \text{ nm}$ となり、その膜厚は 22.5 nm として特定される。

[0017] 《希土類磁石粉末の製造方法》

本発明は、上述した希土類磁石粉末の製造方法としても把握できる。すなわち本発明は、RとBとTMとの正方晶化合物である $R_2TM_{14}B_1$ 型結晶が集合した粉末粒子を酸化雰囲気中で加熱する酸化工程を備え、該酸化工程は、前記酸化雰囲気を第一処理温度にする第一酸化工程と、該酸化雰囲気を該第一処理温度よりも高い第二処理温度にする第二酸化工程と、を少なくとも有することを特徴とする希土類磁石粉末の製造方法でもよい。

[0018] なお、酸化雰囲気は、例えば、酸素濃度により特定される。酸化雰囲気が混合ガスからなる場合、その酸素濃度は、例えば、混合ガス全体を標準状態（1気圧、20℃）としたとき、その混合ガス中に含まれる酸素の体積％で表される。そしてこの酸素濃度は、例えば、処理炉に取り付けられた酸素濃度計（泰栄電器株式会社製OXYMAN ガルバニ電池式酸素濃度計）により求められる。

[0019] 《コンパウンドおよびボンド磁石》

（1）本発明は、さらに上述の希土類磁石粉末を用いたコンパウンドとしても把握できる。すなわち本発明は、上述の希土類磁石粉末と、該希土類磁石

粉末の粉末粒子を結着させ得るバインダー樹脂と、からなることを特徴とする希土類ボンド磁石用コンパウンドでもよい。

[0020] (2) また本発明は、上述の希土類磁石粉末やコンパウンドからなるボンド磁石としても把握できる。すなわち本発明は、上述の希土類磁石粉末と、該希土類磁石粉末の粉末粒子を結着するバインダー樹脂と、からなることを特徴とする希土類異方性ボンド磁石でもよい。

[0021] 《その他》

(1) 本明細書でいう希土類元素は、イットリウム (Y)、ランタノイドおよびアクチノイドの一種以上である。その中でも、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (TM元素)、ルテチウム (Lu) が代表的である。これら希土類元素 (R) は一種でも二種以上でもよい。

[0022] ここでRとしては、特にNdが代表的であるが、Prを含んでもよい。磁石原料や拡散原料中のNdの一部がPrに置換されても、磁気特性への影響は少なく、NdとPrの混在した混合希土類原料 (ジジウム) は比較的安価に入手可能だからである。なお、Dy、TbまたはHoなどの保磁力向上元素は、稀少元素で高価なため使用が抑制されると好ましい。そこで磁石粉末の製造に使用する磁石原料 (母合金) または拡散原料は、Dy、TbおよびHoを含まないと好適である。

[0023] TMは、特に3d遷移元素または4d遷移元素の1種以上であると好ましい。3d遷移元素は原子番号21 (Sc) ~ 原子番号29 (Cu) であり、4d遷移元素は原子番号39 (Y) ~ 原子番号47 (Ag) である。中でもTMは、8族の鉄 (Fe)、コバルト (Co) またはニッケル (Ni) のいずれか、さらにいえばFeであると好適である。また、ホウ素の一部を炭素 (C) に置換することも可能である。

[0024] (2) 本発明に係る粉末粒子は、上述したR、BおよびTM以外に、その特

性改善に有効な元素である「改質元素」を含み得る。改質元素には種々あり、各元素の組合せは任意であり、通常、その含有量は微量である。当然ながら本発明の希土類磁石粉末は、コスト的または技術的な理由等によって除去困難な「不可避不純物」をも含み得る。

[0025] (3) 本明細書でいう「希土類磁石粉末」には、異方性希土類磁石粉末と等方性希土類磁石粉末の両方が含まれる。また単に「粉末粒子」というときは、適宜、磁石合金に水素化処理を施した得られたままの水素処理粒子、その水素化処理に拡散処理を施して得られた拡散処理粒子、水素処理粒子または拡散処理粒子に酸化処理を施して得られた酸化処理粒子、それらの粒子に樹脂コーティング処理した被覆処理粒子のいずれか、または、それらの複数若しくは全部を意味する。これは単に「磁石粉末」というときの構成粒子についても同様である。

[0026] (4) 本明細書でいう「平均粒径」は、サンプル粉末をHELLOS & RODOSレーザ回折式粒子径分布測定装置により測定し、その結果得られた体積球相当径(VMD)により特定される。

[0027] (5) 本明細書でいう「 $x \sim y$ 」は、特に断らない限り、下限値 x および上限値 y を含む。また、本明細書に記載した種々の下限値または上限値を任意に組合わせて、「 $a \sim b$ 」のような新たな数値範囲を構成し得る。さらに、本明細書に記載した数値範囲内に含まれる任意の数値を、新たな数値範囲を設定するための上限値または下限値とすることもできる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1A]酸化処理した粉末粒子(試料No. 1-3)の表面をオージェ電子分光分析法により測定したグラフである。

[図1B]酸化処理していない粉末粒子の表面をオージェ電子分光分析法により測定したグラフである。

[図2]試料No. 1-1~1-6に係るボンド磁石の減磁量(フラックスロス)と経過時間との関係を示すグラフである。

[図3]試料No. 2-1および試料No. 2-2に係るボンド磁石の減磁量と

経過時間との関係を示すグラフである。

[図4]試料No. 3-1～3-4に係るボンド磁石の減磁量と経過時間との関係を示すグラフである。

[図5]粉末粒子（試料No. 8-1と試料No. 8-2）の表面に係るオージェスペクトルのピーク比（Nd-MNN/O）と深さの関係を示すグラフである。

[図6A]酸化処理粉末（試料No. 8-1）の粒子表面に係るSAEDである。

[図6B]そのSAEDに基づく動径方向の強度分布を示す図である。

[図7]粉末粒子（試料No. 8-1）の粒子表面を観察して得たTEM像である。

発明を実施するための形態

[0029] 発明の実施形態を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、以下の実施形態を含めて本明細書で説明する内容は、本発明に係る希土類磁石粉末のみならず、その製造方法、その磁石粉末を用いたコンパウンドやボンド磁石にも適用され得る。上述した本発明の構成に、本明細書中から任意に選択した一つまたは二つ以上の構成を付加し得る。この際、製造方法に関する構成は、プロダクトバイプロセスとして理解すれば物に関する構成ともなり得る。なお、いずれの実施形態が最良であるか否かは、対象、要求性能等によって異なる。

[0030] 《酸化工程》

（１）本発明に係る不動態被膜は、例えば、上述したように混合ガス全圧を標準状態（１気圧、２０℃）としたとき、磁石粉末を酸素濃度が０．１～２０体積％の酸化雰囲気中で加熱することにより得られる。この酸素濃度が過小でも過大でも、緻密で酸素遮蔽性に優れる不動態酸化被膜は安定的に形成され難い。酸素濃度は０．１～７％、１～６％さらには２～５％であるとより好ましい。

[0031] このような不動態酸化被膜を各粉末粒子の表面に均一に形成するには、例

えば、酸化雰囲気を制御できる回転炉（ロータリーキルン炉等）もしくは回転混合機（ヘンシェルミキサ等）を用いると好ましい。酸化雰囲気の制御は、例えば、真空雰囲気または不活性ガス雰囲気の炉内へ、流量制御しつつ酸素を導入することで行える。

[0032] （２）酸化工程の処理パターン（またはヒートパターン）は、例えば、処理温度は $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ さらには $90\sim 170^{\circ}\text{C}$ 程度で、処理時間は $0.5\sim 5$ 時間さらには $1\sim 4$ 時間程度が好ましい。具体的な処理条件は、粉末粒子の表面近傍の組成やボンド磁石に要求される耐環境性等に応じて適宜調整されるとよい。

[0033] また酸化雰囲気は、処理中一定である必要はなく、処理途中に変更してもよい。例えば、酸化雰囲気を第一処理温度とした後（第一酸化工程）、酸化雰囲気を第一処理温度よりも高温の第二処理温度にしてもよい（第二酸化工程）。また、この処理温度の変化に対応して、酸化雰囲気の酸素濃度が実質的に変化してもよい。例えば、処理当初に密閉した処理炉内へ一定量の酸素しか導入しない場合、酸化工程の進行と共に酸素濃度が実質的に低下し得る。このような場合、酸化工程の後半で、酸化雰囲気の温度を上昇させることにより不動態酸化被膜の形成を促進し得る。

[0034] これとは逆に、導入ガスの流量制御等により酸化雰囲気の酸素濃度を任意に調整できる場合、酸化工程の前半の酸素濃度を相対的に低く、その後半の酸素濃度を相対的に高くしてもよい。これにより、酸化工程の前半では、酸化被膜の形成が緩やかに進行して粉末粒子の表面上に緻密で均一な不動態酸化被膜が安定的に形成され、酸化工程の後半では、不動態酸化被膜の膜厚確保が容易になり得ることも考えられる。いずれにしろ酸化工程は、そのように、酸化雰囲気を段階的に変化させても、さらには連続的に酸化雰囲気を変化させてもよい。

[0035] 《粉末粒子》

（１）不動態被膜を形成する粉末粒子は、微細な $\text{R}_2\text{T M}_{14}\text{B}_1$ 型結晶の集合体からなり、磁石合金（母合金）に水素化処理を施して得たままの粒子でも

、それに拡散原料を拡散させた拡散処理後の粒子でもよい。

[0036] (2) 水素化処理は、磁石合金（母合金）に吸水素させ不均化反応を生じさせる不均化工程と、この不均化工程後の母合金から脱水素して再結合させる再結合工程とからなる。この水素化処理には、HDDR法（hydrogenation-decomposition（もしくはdisproportionation）-desorption-recombination）、d-HDDR法（dynamic-HDDR）等がある。d-HDDR法によれば、特に高い磁気特性の希土類異方性磁石粉末が得られる。

[0037] d-HDDR法は、低温水素化工程と、高温水素化工程と、制御排気工程と、強制排気工程からなり、前述の不均化工程は高温水素化工程に、再結合工程は制御排気工程に対応する。ちなみに、低温水素化工程は、次工程（高温水素化工程）での水素化・不均化反応が緩やかに進むように、水素化・不均化反応を生じる温度以下の低温域で水素圧をかけて水素を十分固溶させる工程である。高温水素化工程は、磁石合金に対して水素化・不均化反応をさせる工程である。制御排気工程は、高温水素化工程で三相分解した組織を再結合反応をさせる工程である。強制排気工程は、磁石合金中に残留した水素を取除き、脱水素化処理を完了させる工程である。これら各工程の詳細は特開2006-28602号公報等に記載されている。

[0038] (3) 拡散処理は、磁石原料（磁石粉末）に拡散原料を混合した混合原料（混合粉末）を、例えば400～900℃さらには600～850℃の酸化防止雰囲気（真空雰囲気または不活性雰囲気等）で加熱処理してなされる。

[0039] 拡散原料には、R-Cu系合金、R-Cu-Al系合金、R-TM系合金等が好適である。これにより、Dy、Ga等の稀少な元素の使用を抑止しつつ、磁石粉末の保磁力を高めることができる。中でもR-Cu系合金やR-Cu-Al系合金がコスト的または資源的に好ましく、拡散原料は、全体を100at%としたときに、Cuが1～47at%さらには6～39at%と、残部である希土類元素と、不可避不純物とからなると好適である。また拡散原料がAlを含む場合、拡散原料全体を100at%としたときにCu

が5～27at%、Al：20～55at%と、残部である希土類元素と、不可避不純物とからなると好適である。

[0040] なお拡散原料は、そのCuやAlに替え、またはCuやAlと共に、Co、Ni、Si、Mn、Cr、Mo、Ti、V、Ga、Zr、Ge、Feなどを含んでもよい。これらの元素の総量は、拡散原料全体を100at%として5～64at%であると好ましい。CuおよびAlを置換したものとして、R-TM系合金があり、具体的にはNd-Co系合金などがある。

[0041] ところで、拡散処理が施される磁石原料は、通常Rが11～15at%であるが、理論近傍組成であると好ましい。具体的には、Rが11.6～12.7at%、11.7～12.5at%、11.8～12.4at%さらには11.9～12.3at%であり、Bが5.5～7at%さらには5.9～6.5at%であると好ましい。理論近傍組成の磁石原料を用いることにより高磁化（残留磁束密度）の磁石粉末が得られる。従って、理論近傍組成の磁石原料に拡散処理を施せば、高磁化かつ高保磁力の磁石粉末が得られることになる。

[0042] このような拡散処理後の粉末粒子は、全体を100at%とすれば、Cu：0.05～2at%、0.05～1at%、0.05～0.8at%、0.2～0.8at%さらには0.3～0.7at%であると好ましい。またその粉末粒子全体を100at%としたときに、Al：0.1～5at%さらには0.5～3.0at%であると好ましい。

[0043] (4) 磁石原料は、保磁力等の改質元素として、TMであるチタン(Ti)、バナジウム(V)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)、タングステン(W)、タンタル(Ta)などの他、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)などを含んでもよい。これら改質元素は、最終的な粉末粒子全体を100at%としたとき、合計で3at%以下であると好ましい。

[0044] 改質元素の中でもGaは、保磁力の向上に特に効果的な元素であるので、

粉末粒子は全体を100at%としたときに0.05～1at%のGaを含むと好ましい。またNbは、残留磁束密度の向上に有効な元素であるので、粉末粒子は全体を100at%としたときに0.05～0.6%のNbを含むと好ましい。勿論、粉末粒子は両者を同時に含むと一層好ましい。Coは、磁石粉末または磁石のキュリー点向上ひいてはその耐熱性の向上に有効な元素であるので、粉末粒子は全体を100at%としたときに0.1～10at%のCoを含むと好ましい。

[0045] 《コンパウンドおよびボンド磁石》

(1) 本発明の磁石粉末をバインダー樹脂と加熱混練することによりボンド磁石の原料となるコンパウンドが得られる。このコンパウンドを圧縮成形または射出成形すればボンド磁石が得られる。

[0046] 射出成形の場合、バインダー樹脂は、熱可塑性樹脂であるポリフェニレンスルファイド(PPS)、ナイロン等のポリアミド(PA)等が好ましい。圧縮成形の場合、バインダー樹脂は、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂等をバインダー樹脂等が好ましい。

[0047] (2) コンパウンドまたはボンド磁石を構成する磁石粉末は、複数種の磁石粉末を混合した混合磁石粉末であってもよい。例えば本発明の磁石粉末は、平均粒径の粗い磁石粉末(粗粉末)と平均粒径の細かい磁石粉末(微粉末)とを混合した複合希土類磁石粉末でもよい。具体的には、粗粉末がR-TM-B系磁石粉末で、微粉末がSm-Fe-N系磁石粉末であると好ましい。

[0048] 《用途》

本発明に係る永久磁石(ボンド磁石等)は、耐環境性に優れ、高磁気特性を安定して発揮し、常温域で使用される機器は勿論のこと、高温多湿の厳しい環境下で使用される機器にも適している。

実施例

[0049] 実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0050] <実施例1>

《試料の製造》

表 1 に示す各試料を次のようにして製造した。

[0051] (1) 磁石原料

表 1 に示す各磁石原料を次のようにして用意した。表 1 に示す磁石原料の各組成に調製した母合金をストリップキャスト (S C) 法により得た。この母合金を 1140°C の Ar ガス雰囲気中に 10 時間保持して組織を均質化させた (均質化熱処理工程)。これを室温まで冷却した後、水素圧力 0.13 MPa の水素雰囲気中で水素粉砕して母合金粉末とした。

[0052] この母合金粉末に水素化処理 ($\delta\text{-HDDR}$) を施して希土類異方性磁石粉末を得た。この水素化処理は次のようにして行った。まず、母合金粉末 15 g を処理炉に入れて、室温 $\times 0.1\text{ MPa}$ の低温水素雰囲気中に 1 時間さらした (低温水素化工程)。これに続けて $780^{\circ}\text{C} \times 0.03\text{ MPa}$ の高温水素雰囲気中に、低温水素化工程後の粉末を 30 分間さらした (高温水素化工程)。この後、5 分間かけてその雰囲気を 840°C へ昇温し、 $840^{\circ}\text{C} \times 0.03\text{ MPa}$ の高温水素雰囲気中に高温水素化工程の粉末を 60 分間さらした (組織安定化工程)。こうして反応速度を調整しつつ、三相 ($\alpha\text{-Fe}$ 、 RH_2 、 Fe_2B) に分解する順変態を生じさせた粉末を得た (不均化工程)。この後、処理炉内から水素を連続的に排気し、処理炉内を $840^{\circ}\text{C} \times 5 \sim 1\text{ kPa}$ の雰囲気中に 90 分間して、順変態後の合金内に $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$ 型結晶を生成する逆変態を生じさせた (制御排気工程／再結合工程)。

[0053] こうして得た粉末を急冷した (第 1 冷却工程)。この粉末を不活性ガス雰囲気中で乳鉢で解砕後、粒度調整して、平均粒径が $100 \sim 120\text{ }\mu\text{m}$ の各磁石粉末 (磁石原料) を得た。なお、平均粒径は、具体的にいうと、試料 No. 1-1 $\sim$ 1-6 と試料 No. 2-1 および 2-2 とが $105\text{ }\mu\text{m}$ 、試料 No. 3-1 $\sim$ 3-4 が $117\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0054] (2) 拡散原料

表 1 に示す各組成の拡散原料を次のようにして用意した。表 1 に示す拡散原料の各組成に調製した原料合金 (鋳塊) をブックモールド法により得た。この原料合金を水素粉砕した後、さらに乾式のボールミルで粉砕して平均粒

経 $6\ \mu\text{m}$ の粉末状の原料（水素化物）を得た。こうして粉末状の拡散原料を得た。

[0055] (3) 拡散処理

拡散原料を磁石原料に加え不活性ガス雰囲気中で混合して混合原料を得た（混合工程）。表 1 に示した混合割合は、混合原料全体を 100 質量%としたときにおける拡散原料の質量割合である。この混合原料を 10^{-1}Pa の真空雰囲気中で $800^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間加熱した（拡散工程）。これに続けて混合原料を急冷した（第 2 冷却工程）。こうして拡散処理された磁石粉末（適宜「拡散磁石粉末」という。）を得た。

[0056] (4) 酸化処理

拡散磁石粉末を筒状の反応炉に入れた。この反応炉を回転させながら、拡散磁石粉末を酸化雰囲気中で加熱した（酸化工程）。酸化雰囲気の調整は、反応炉への導入前に不活性ガス（Ar ガス）と酸素ガスを所望の比率で混合し、得られた混合ガスを反応炉内へ導入することにより行った。そして酸化雰囲気内の酸素濃度は、いずれの試料も 2～3% に制御した。このときの処理温度と処理時間は、表 1 に示す種々のパターンで行った。なお、この酸化処理を 2 ステップで行う場合、第一酸化工程の後に第二酸化工程を行った。こうして酸化処理した磁石粉末（適宜「酸化磁石粉末」という。）を得た。

[0057] (5) 樹脂コーティング

ヘキサン 0.65 g 中ヘクタネート系カップリング剤 0.33 g を均一に分散させたカップリング液を調製した。このカップリング液と酸化磁石粉末 130 g とを混合した後、真空排気して、乾燥させた（カップリング処理）。これにより、表面がカップリング剤で被覆された磁石粉末を得た。

[0058] 次にエポキシ樹脂 0.39 g をメチルエチルケトン（MEK）1.56 g に溶解させたコーティング液を調製した。このコーティング液とカップリング処理した酸化磁石粉末（130 g）とを混合した後、真空排気して、乾燥させた。この乾燥後の磁石粉末をさらに真空中で $100^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間加熱した。こうして、表面が硬化したエポキシ樹脂で均一にコーティングされた磁石

粉末（第一磁石粉末）を得た。

[0059] （６）比較試料

比較試料として、上述した酸化処理のみ行わない磁石粉末（試料 N o. １－６、２－２および３－４）も用意した。この磁石粉末も便宜上、第一磁石粉末と呼ぶ。

[0060] 《コンパウンドの製造》

第一磁石粉末 124 g と S m F e N からなる希土類磁石粉末（第二磁石粉末） 21.9 g とエポキシ（固形）樹脂 4.1 g とを、小型ロッキングミキサにより混合し、得られた混合物をラボプラストミル（東洋精機製）で 10 分間加熱混練（110℃）した。これを室温まで冷却した後、粒度調整してコンパウンドを得た。

[0061] 《ボンド磁石の製造》

コンパウンドを成形型のキャビティへ投入し、配向磁場中（1.5 T）で温間成形（150℃×1 t/cm²（98 MPa））して 14 mm 角の立方体状の成形体を得た。この成形体を A r ガス中で 150℃×1 時間加熱して（キュア処理）、バインダー樹脂であるエポキシ樹脂を硬化させた。これを 4.5 T のパルス磁場中で着磁してボンド磁石を得た。

[0062] 《表面観察》

試料 N o. １－３の酸化磁石粉末の粒子表面およびその酸化処理前の粒子表面を、オージェ電子分光分析法（AES）により観察した結果を、それぞれ図 1 A および図 1 B に示した。なお、AES による深さ方向分析は、粒子表面をアルゴンイオンエッチングをしつつ行った。

[0063] 《磁束の経時劣化》

ボンド磁石を 120℃の大気雰囲気中において磁束の経時変化を測定した。具体的には次のようにして測定した。まず、着磁後のボンド磁石を 120℃の大気雰囲気中に 1 h r 曝した（初期減磁）。このボンド磁石を室温まで冷却し、その磁束量 ϕ_1 をフラックスメーターを用いて測定した。所定時間経過するごとに室温まで冷却して、その時々ボンド磁石の磁束量 ϕ_t を同

様に測定した。その減磁分 ($\phi_t - \phi_1$) の ϕ_1 に対する割合 ($(\phi_t - \phi_1) / \phi_1$) を百分率で表し、所定時間経過後の減磁率 (Flux-loss : %) とした。各種ボンド磁石の減磁率の経緯を図 2～4 に示した。また各種ボンド磁石の 1000 時間経過後の減磁率を表 1 に併せて示した。

[0064] 《評価》

(1) 不動態酸化被膜の膜厚

先ず、図 1 B からわかるように、酸化処理前の粉末粒子の表面にも酸素 (O) は存在する。しかし、その深さ (厚さ) は高々 23 nm 程度に過ぎない。しかも、表面近傍における O 量の変化は急激であり、安定域が存在しない。このことから、酸化処理前の粉末粒子の表面近傍には、未だ安定した酸化被膜が形成されていないと考えられる。

[0065] 次に、図 1 A から、酸化処理をした粉末粒子の表面には、0～104 nm の深さ (厚さ) にわたり O が十分に存在していることがわかる。さらに、その途中 (38～75 nm) には、強度 (Intensity) の変化率が緩やかになる O の安定域が存在する。このような表面近傍における O 量の分布から、粉末粒子の表面には安定した酸化被膜が形成されていると考えられる。

[0066] (2) ボンド磁石の耐環境性 (減磁率)

表 1 および図 2～4 の結果から、酸化処理した試料 (ボンド磁石) はいずれも、長期経過後の減磁率 (フラックスロス) が低減しており、耐環境性に優れることがわかった。また磁石原料または拡散原料の組成より程度差はあるが、酸化処理を 2 ステップ (第一酸化工程と第二酸化工程) で行う方がボンド磁石の減磁率が向上することがわかった。

[0067] 以上のことから、本実施例のような酸化処理された磁石粉末の粉末粒子の表面には、本発明に係る耐酸化性に優れる不動態酸化被膜が形成されていることが確認できた。

[0068] <実施例 2>

《試料の製造と測定》

表 2 に示すように、磁石原料、拡散処理、酸化処理または樹脂コーティン

グを、実施例 1 に対して種々変更した磁石粉末を製造した。なお、本実施例の酸化処理は、Ar ガスと酸素ガスからなる混合ガス中の酸素濃度を 5 % に制御して行った。それ以外の処理条件等については実施例 1 の場合と同様に行った。表 2 に示す各試料に係る磁石粉末を用いて、実施例 1 の場合と同様なボンド磁石を製造した。各ボンド磁石の 1000 時間経過後の減磁率を測定した。この際、ボンド磁石を曝す試験環境は 120℃ではなく、150℃の大気雰囲気中とした。これ以外は実施例 1 と同様にして測定した。こうして得られた減磁率を表 2 に併せて示した。

[0069] 《評価》

表 2 から次のことがわかる。まず、いずれの試料についても、本発明に係る酸化処理を施した磁石粉末を用いることにより、ボンド磁石の減磁率が改善され、その耐環境性が向上した。特に、試料 No. 4-1~4-3 から、酸化処理を多段化するほど、減磁率がより小さくなり改善されることがわかる。もっとも、1 ステップの酸化処理（第一酸化工程または第二酸化工程の一方のみ）を行うだけでも、減磁率が十分に改善されることが明らかとなった。この際、試料 No. 1-1、1-2 および 1-6 の結果も併せて考慮すると、酸化処理温度は 80~200℃さらには 90~190℃の範囲内で自在に調整可能であることもわかる。

[0070] また試料 No. 4-4 と試料 No. 4-5 から、樹脂コーティングがされていない場合でも、酸化処理により減磁率の低減効果が同様に得られることが明らかである。

[0071] さらに試料 No. 4-1~6-2 から、拡散原料の混合割合やその種類等を変化させても、酸化処理によって減磁率は同様に改善された。また試料 No. 7-1~7-4 から、拡散処理を行わない場合でも、樹脂コーティングの有無に拘わらず、やはり、酸化処理によって減磁率は同様に改善された。

[0072] <実施例 3>

《試料の製造》

試料 No. 4-4 と同様に製造した酸化処理粉末（試料 No. 8-1）と

、試料N o. 4 - 5と同様に製造した酸化未処理粉末（試料N o. 8 - 2）を用意した。

[0073] 《測定および評価》

（１）両磁石粉末の粒子表面をA E Sにより分析した。これにより得られたN dとOのオージェスペクトルのピーク比（N d - M N N / O）を、粉末粒子の最表面から深さ方向に分析した結果を図5に示した。なお、N dに係るオージェスペクトルのピーク値には高エネルギー側のN d - M N Nを採用した。

[0074] 図5から、酸化未処理粉末の場合、最表面から深くなるほどピーク比が増加しており、相対的にOがN dに対して減少していることがわかる。逆に、酸化処理粉末の場合、最表面から深い位置でも、ピーク比がほぼ一定であり、OとN dが安定した割合で存在していた。このことから、酸化処理によって、少なくともN dとOが安定した比率で存在し、酸化処理前には無かった新たなN d - O被膜が、粒子表面に形成されることがわかった。

[0075] （２）酸化処理粉末の粒子表面を透過型電子顕微鏡（T E M）で観察して得られた制限視野電子回折図形（S A E D）を図6 Aに示した。また、それに基づく動径方向の強度分布を図6 Bに示した。先ず、図6 AのS A E Dにはハロー状の領域が存在し、図6 Bの強度分布にもブロード状のピークが存在している。これら各々から、酸化処理によって粒子表面に新たにできた被膜は、非晶質状になっていると考えられる。

[0076] このことは、その被膜に係るT E M像を示す図7からもわかる。すなわち、このT E M像中には、原子が規則的に配列した部分（長距離秩序部分／結晶質部分）と、そのような規則性のない部分（短距離秩序部分／非晶質部分）が観察され、少なくとも非晶質部分が存在することがわかる。もっとも、その結晶質部分も、サイズが0. 5 ~ 2 0 n m程度で非常に微細であり、いわゆるナノ結晶からなる。なお、 α -F eを示すシャープな回折が図6 Bに観られることから、そのT E M像中の結晶質部分の少なくとも一部は α -F eと考えられる。さらに図7のT E M像を詳細に観察すると、 α -F eから

なる0.5～20nm（特に2～7nm）サイズの結晶質部分が、NdとOからなる非晶質部分中にほぼ均一に微細分散していることがわかる。

[0077] 総合的に考慮すると、本実施例に係る酸化処理により得られた被膜（不動態被膜）は、主にNd、FeおよびOからなる複合酸化被膜であり、実質的に非晶質からなるか、またはナノレベルの超微細な結晶からなる結晶質からなるか、さらにはそれらが混在した複合質からなると考えられる。いずれにしても、その被膜が非常に微細で緻密な組織から構成されていることは確かである。

[0078] このような緻密な被膜が磁石粉末の粒子表面に形成されることにより、上述したような減磁率の低減効果が得られたと考えられる。このような被膜を本発明では不動態被膜さらには不動態酸化被膜と呼んでいる。なお、本明細書でいう「酸化被膜」は、被膜中に酸素が含まれていれば十分であり、具体的な酸化物が被膜中に形成されていることまでは問わない。

[0079] <本発明の考察>

以上を踏まえて考察すると、本発明に係る不動態被膜は、実質的に非晶質であるか、非晶質類似の構造からなり、非常に緻密な複合被膜になっていると考えられる。そこで本発明に係る不動態被膜は、少なくともR（特にNd）、TM（特にFe）およびOからなる複合被膜であると好適であるといえる。また、本発明に係る不動態被膜は、非晶質被膜であると好適であるといえる。

[0080]

[表1]

試料 No.	磁石原料 合金組成 (原子%)	拡散原料		被覆処理					1000時間後の 減磁率 (120℃) (%)
				第一 酸化工程		第二 酸化工程			
				処理温度 T1 (℃)	処理時間 t1 (hr)	処理温度 T2 (℃)	処理時間 t2 (hr)		
1-1	Fe-12.2 %Nd-6.4 %B -0.2 %Nb	Nd -14.5%Cu -34.2%Al	4	100	1	150	1	5.08	
1-2				100	2	-		5.31	
1-3				100	3	150	1	4.82	
1-4				120	1	150	1	4.84	
1-5				100	1	180	1	5.08	
1-6				-				6.02	
2-1	Fe-12.2 %Nd-6.4 %B -0.2 %Nb	Nd -14.5%Cu -34.2%Al	2	100	3	150	1	5.28	
2-2				-				6.08	
3-1	Fe-12.8%Nd-6.4%B -0.3%Ga-0.2%Nb	Nd -38.0%Co	1	100	1	100	1	5.19	
3-2				100	1	120	1	5.06	
3-3				100	1	150	1	5.07	
3-4				-				5.99	

[0081]

[表2]

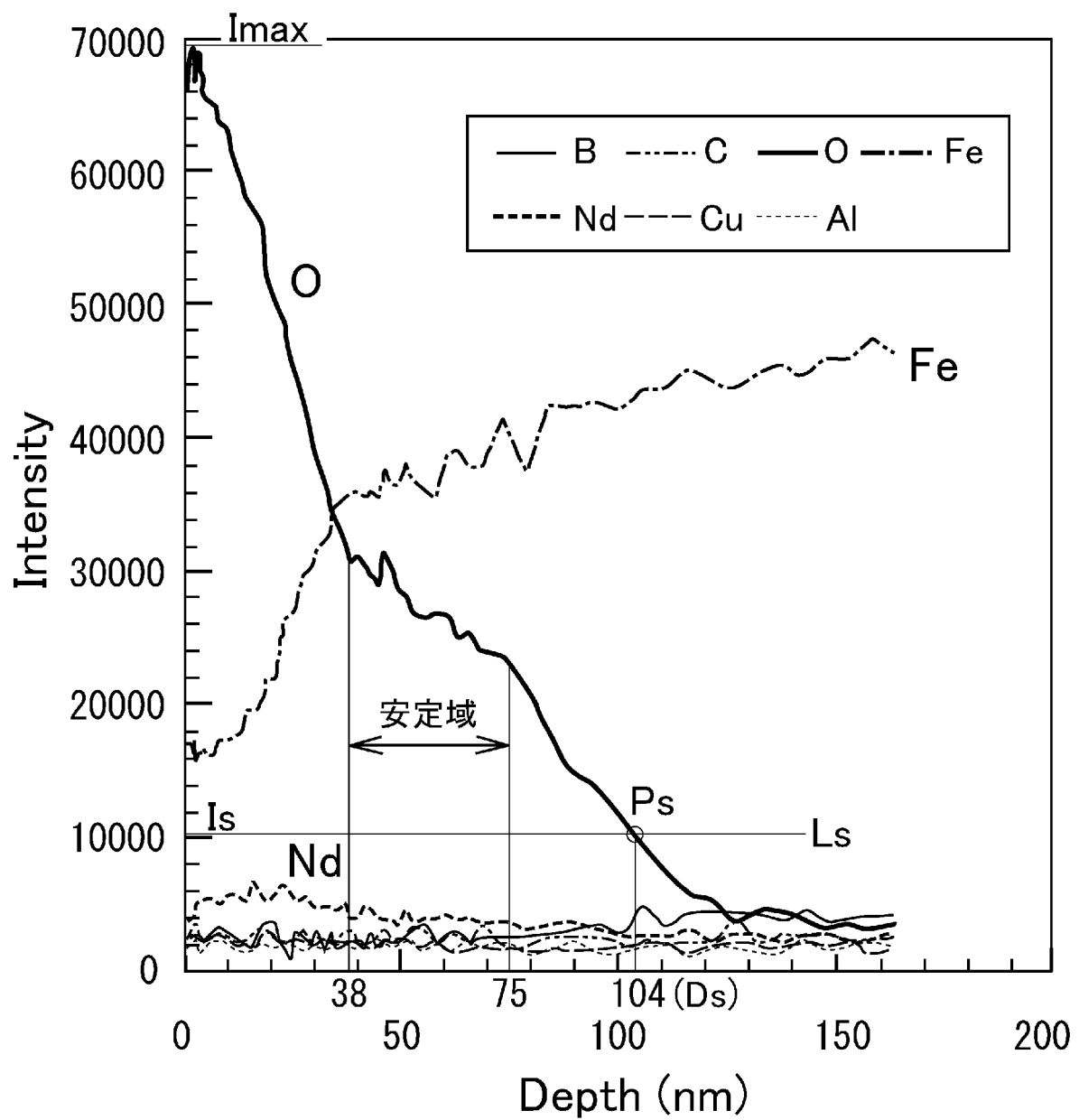
試料 No.	磁石原料 合金組成 (原子%)	拡散原料		酸化処理				樹脂 コーティング 有無	1000時間後 の減磁率 (150℃) (%)	
				第一 酸化工程		第二 酸化工程				
				処理温度 T1 (℃)	処理時間 t1 (hr)	処理温度 T2 (℃)	処理時間 t2 (hr)			
4-1	Fe-12.8%Nd-6.4%B -0.3%Ga-0.2%Nb	合金組成 (原子%)	混合割合 (質量%)	4	100	1	180	1	有	6.25
4-2					—		180	1		6.71
4-3					—		—			7.65
4-4					100	1	180	1		8.06
4-5					—		—			9.30
5-1	Fe-12.2 %Nd-6.4 %B -0.2 %Nb	Nd -14.5%Cu -34.2%Al	2		100	3	180	1	有	10.40
5-2					—		—			11.25
6-1	Fe-12.8%Nd-6.4%B -0.3%Ga-0.2%Nb	Nd -38.0%Co	1		100	1	180	1	有	10.98
6-2					—		—			11.84
7-1	Fe-12.8%Nd-6.4%B -0.3%Ga-0.2%Nb	—	—		100	1	180	1	有	15.80
7-2					—		—			16.54
7-3					100	1	180	1	無	16.42
7-4					—		—			17.03

請求の範囲

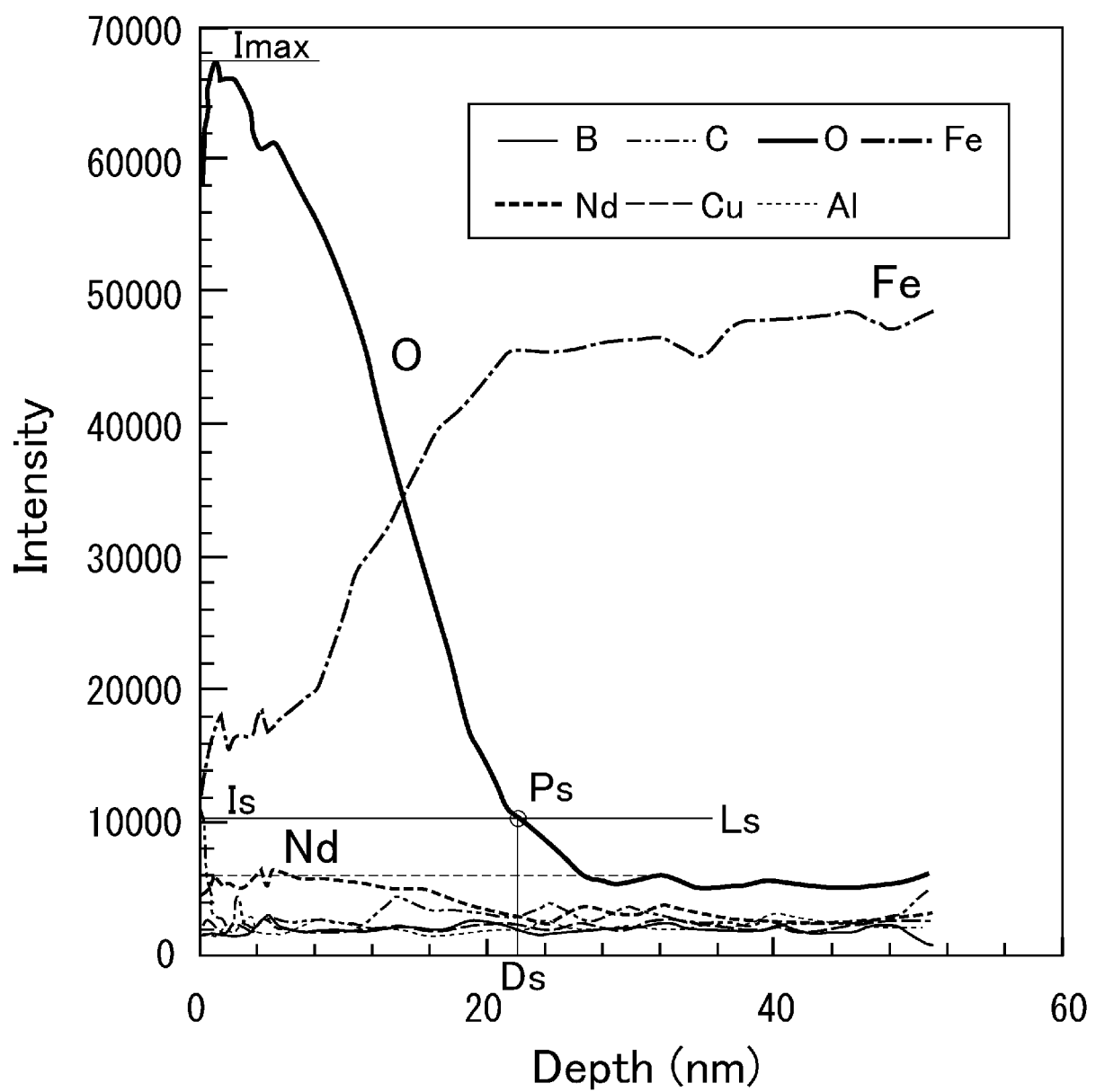
- [請求項1] 希土類元素（以下「R」と表す。）とホウ素（B）と遷移元素（以下「TM」と表す。）との正方晶化合物である $R_2TM_{14}B_1$ 型結晶が集合した粉末粒子により構成される希土類磁石粉末であって、
前記粉末粒子は、外表面を被覆する不動態被膜を有することを特徴とする希土類磁石粉末。
- [請求項2] 前記不動態被膜は、前記Rおよび／またはTMの酸化物からなる不動態酸化被膜である請求項1に記載の希土類磁石粉末。
- [請求項3] 前記不動態被膜は、膜厚が30nm以上である請求項1または2に記載の希土類磁石粉末。
- [請求項4] RとBとTMとの正方晶化合物である $R_2TM_{14}B_1$ 型結晶が集合した粉末粒子を酸化雰囲気中で加熱する酸化工程を備え、
該酸化工程は、前記酸化雰囲気を第一処理温度にする第一酸化工程と、
該酸化雰囲気を該第一処理温度よりも高い第二処理温度にする第二酸化工程と、
を少なくとも有することを特徴とする希土類磁石粉末の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれかに記載の希土類磁石粉末と、
該希土類磁石粉末の粉末粒子を結着させ得るバインダー樹脂と、
からなることを特徴とする希土類ボンド磁石用コンパウンド。
- [請求項6] 前記希土類磁石粉末は、平均粒径の異なる2種以上からなる複合希土類磁石粉末である請求項5に記載の希土類ボンド磁石用コンパウンド。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれかに記載の希土類磁石粉末と、
該希土類磁石粉末の粉末粒子を結着するバインダー樹脂と、
からなることを特徴とする希土類ボンド磁石。
- [請求項8] 前記希土類磁石粉末は、平均粒径の異なる2種以上からなる複合希土類磁石粉末である請求項7に記載の希土類ボンド磁石。

- [請求項9] 前記不動態被膜は、非晶質部分を含む請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の希土類磁石粉末。
- [請求項10] 前記不動態被膜は、前記非晶質部分中に結晶質部分が分散してなる請求項 9 に記載の希土類磁石粉末。
- [請求項11] 前記非晶質部分は、前記 R と酸素（O）からなり、
前記結晶質部分は、前記 T M からなる請求項 10 に記載の希土類磁石粉末。

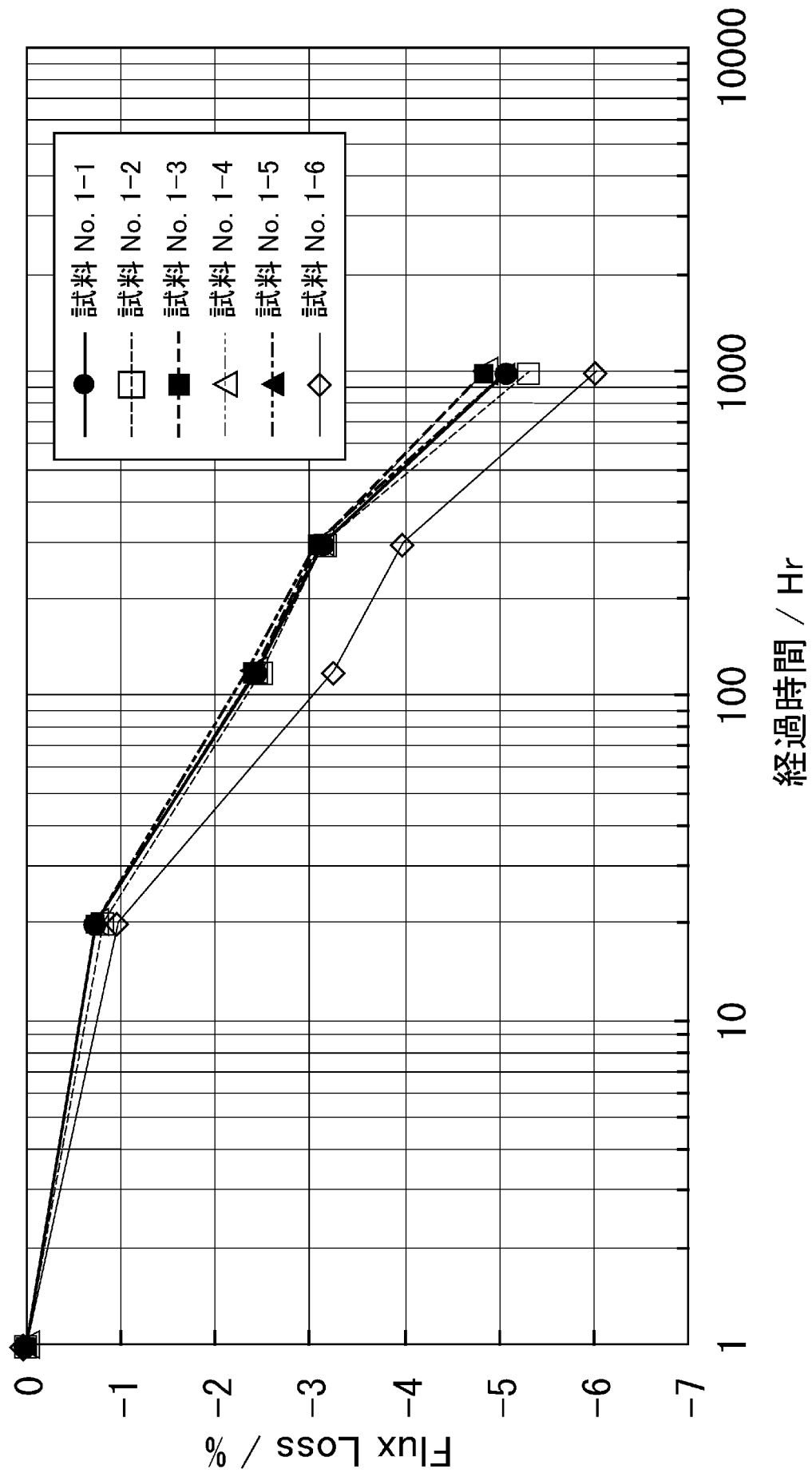
[図1A]



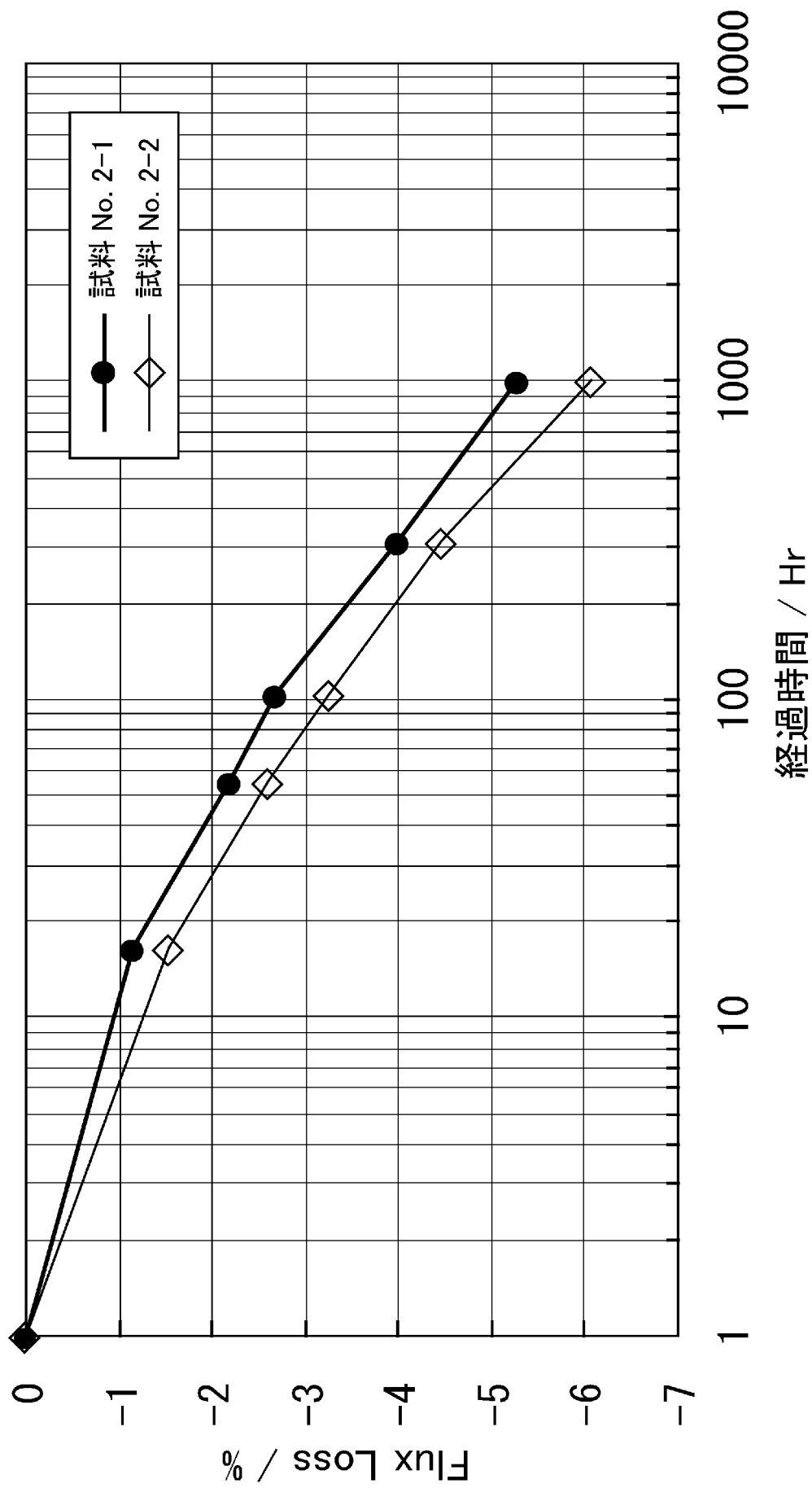
[図1B]



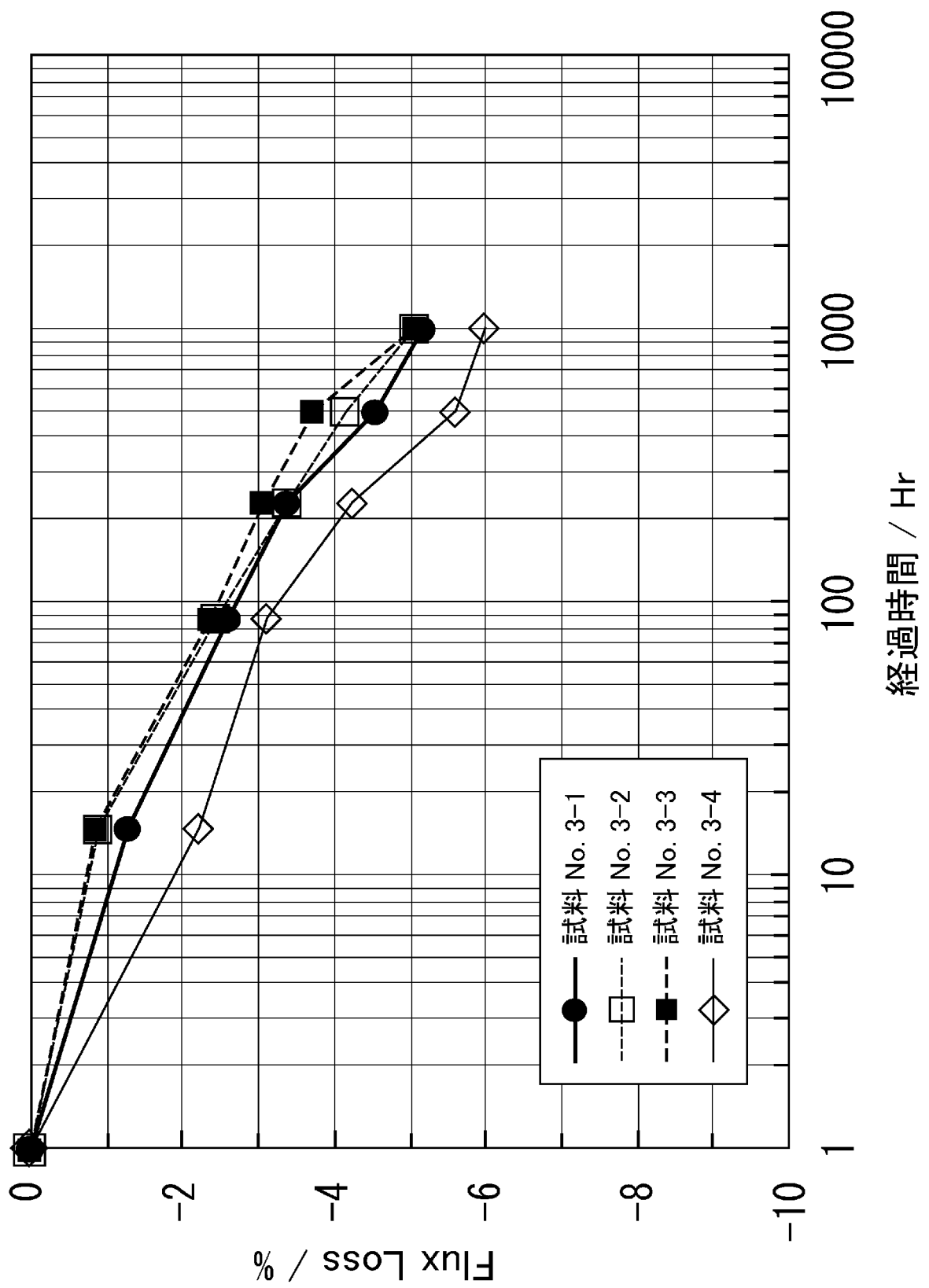
[図2]



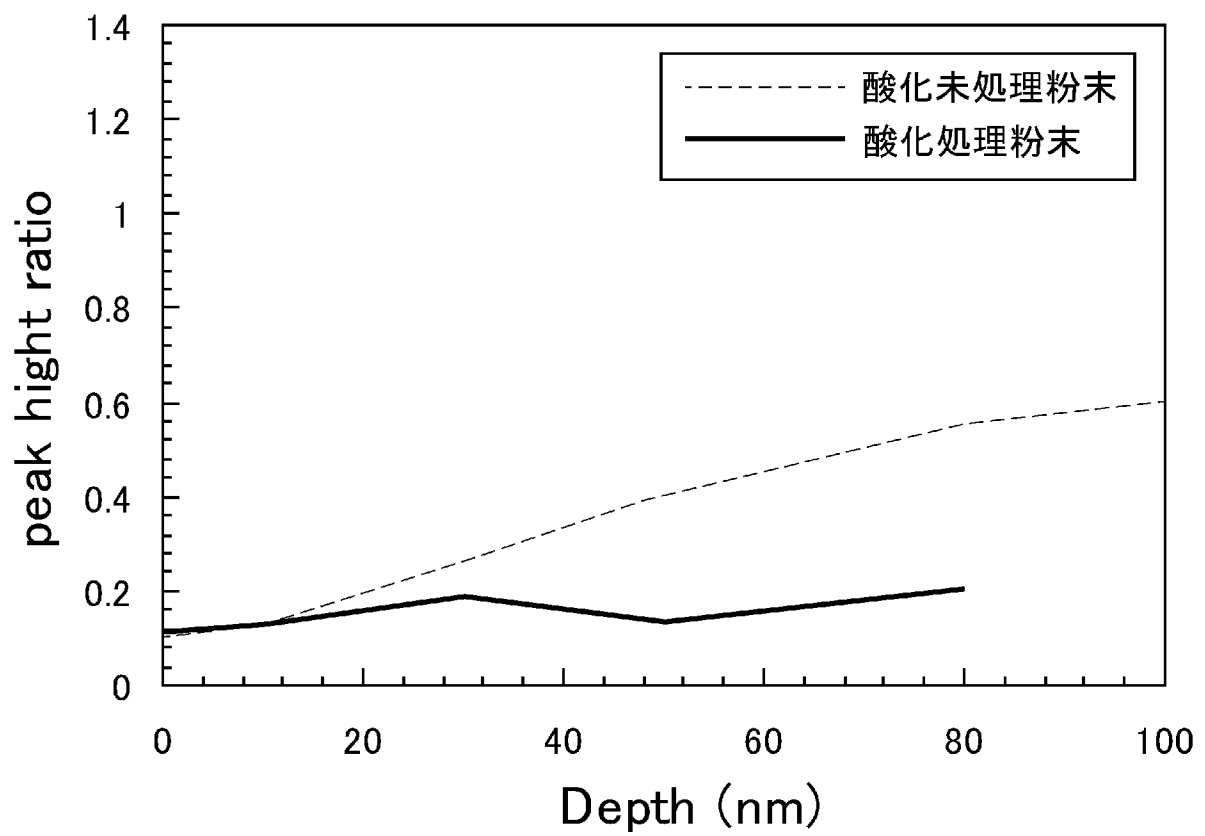
[図3]



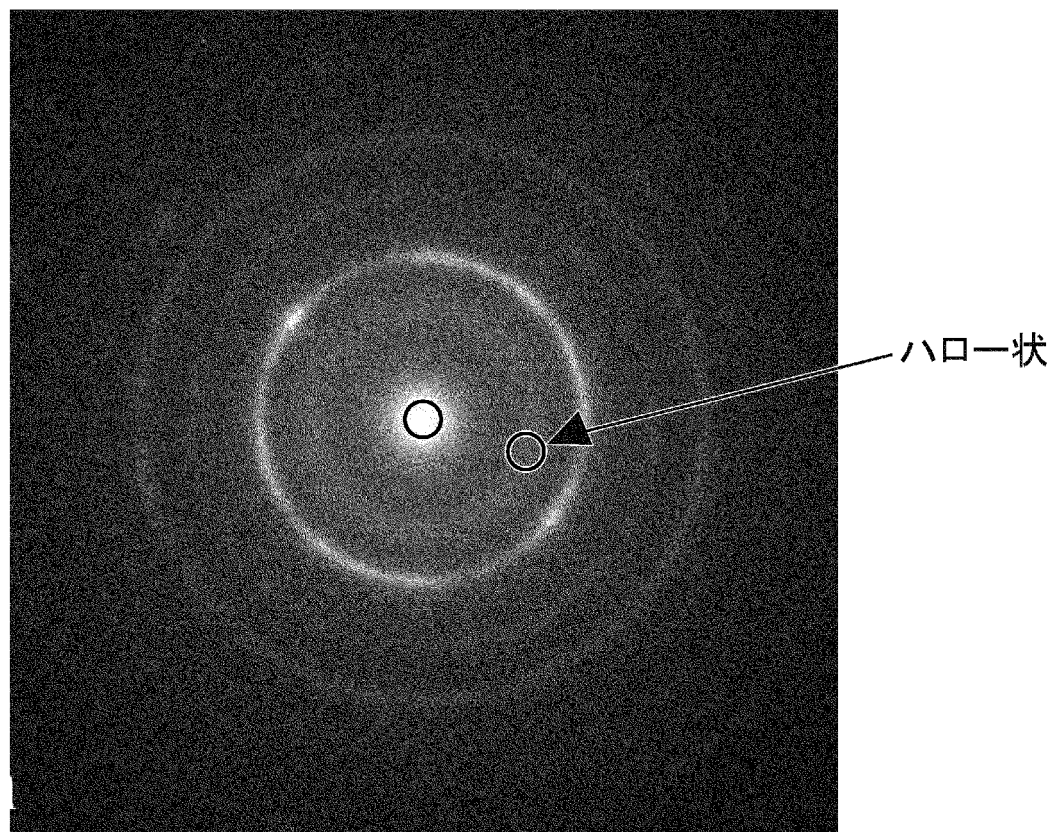
[図4]



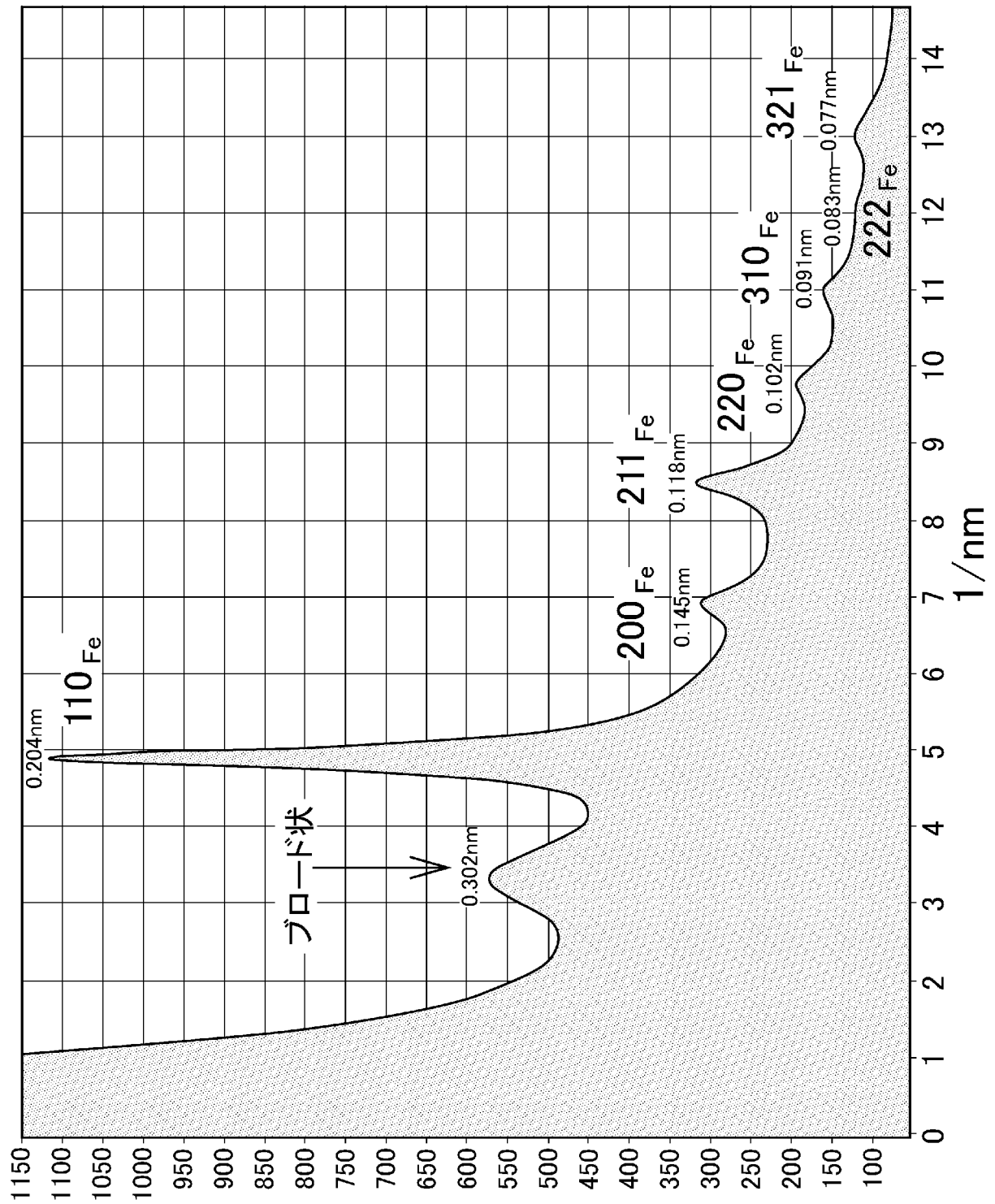
[図5]



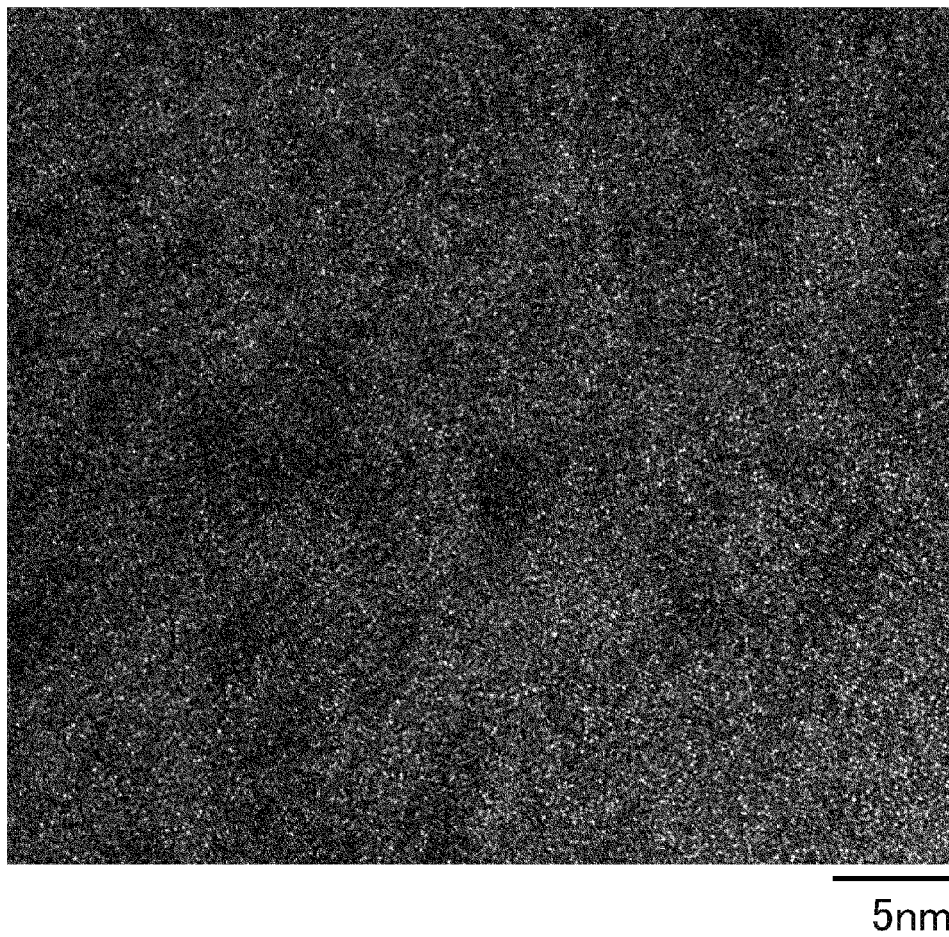
[図6A]



[図6B]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/09(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/057
(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F1/00-1/117, H01F1/40, H01F41/00-41/04, H01F41/08-41/10,
C22C5/00-25/00, C22C27/00-28/00, C22C30/00-30/06, C22C35/00-45/10

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-224378 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraphs [0011] to [0036], [0058] to [0076] (Family: none)	1-5, 7, 9-11 6, 8
Y	JP 2002-144328 A (Seiko Epson Corp.), 21 May 2002 (21.05.2002), paragraphs [0090] to [0091], [0219] to [0240]; tables 5 to 6 (Family: none)	6, 8
Y	JP 6-302418 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 28 October 1994 (28.10.1994), paragraphs [0028], [0056] (Family: none)	6, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 June, 2012 (15.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057645

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-186214 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), paragraph [0023] (Family: none)	1-11
A	JP 2004-55989 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), paragraph [0016] (Family: none)	1-11
A	JP 2006-287044 A (Neomax Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), paragraphs [0033] to [0034] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01F1/09(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/057(2006.01)i,
H01F1/08(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01F1/00-1/117, H01F1/40, H01F41/00-41/04, H01F41/08-41/10, C22C5/00-25/00, C22C27/00-28/00, C22C30/00-30/06, C22C35/00-45/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-224378 A (日産自動車株式会社) 2009. 10. 01, 段落【0011】 - 【0036】, 段落【0058】 - 【0076】 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9-11 6, 8
Y	JP 2002-144328 A (セイコーエプソン株式会社) 2002. 05. 21, 段落【0090】 - 【0091】, 段落【0219】 - 【0240】, 【表5】 - 【表6】 (ファミリーなし)	6, 8
Y	JP 6-302418 A (住友金属工業株式会社) 1994. 10. 28, 段落【0028】, 段落【0056】 (ファミリーなし)	6, 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 純一

5 D

9 0 7 4

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

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
A	JP 2004-186214 A (日亜化学工業株式会社) 2004. 07. 02, 段落【0023】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-55989 A (日亜化学工業株式会社) 2004. 02. 19, 段落【0016】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2006-287044 A (株式会社NEOMAX) 2006. 10. 19, 段落【0033-【0034】 (ファミリーなし)	1-11