

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 6월 6일 (06.06.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/107929 A1

- (51) 국제특허분류:
H01F 41/02 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/014849
- (22) 국제출원일: 2018년 11월 28일 (28.11.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0160623 2017년 11월 28일 (28.11.2017) KR
10-2018-0135441 2018년 11월 6일 (06.11.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최익진 (CHOI, Ikjin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정구 (LEE, Jung Goo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 인준호 (IN, Juncho);

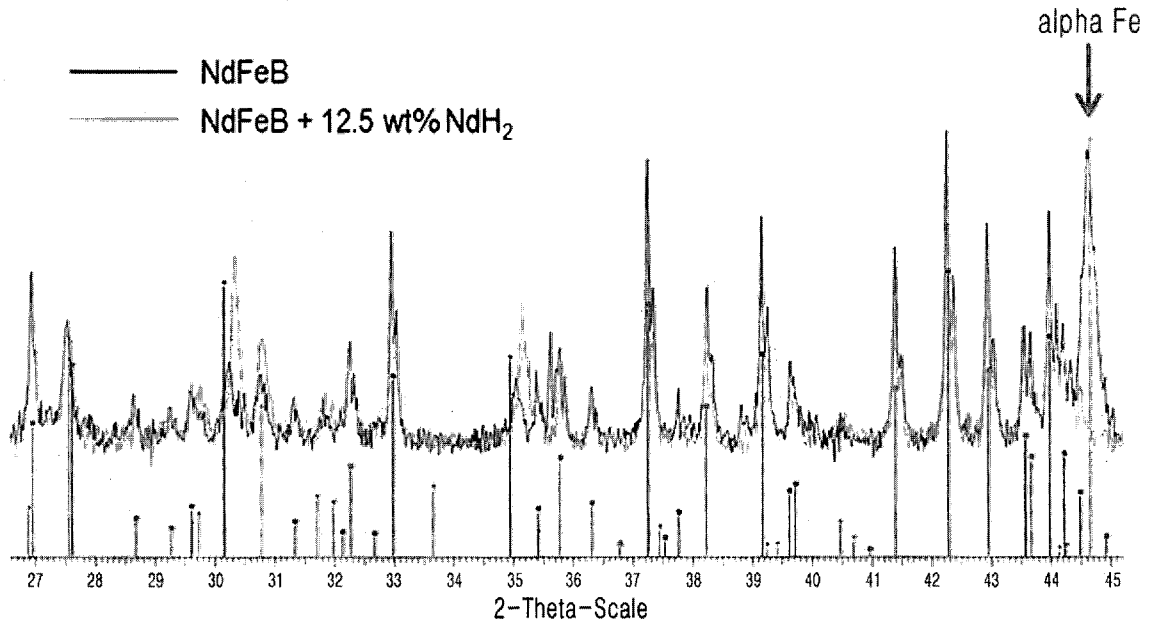
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 권순재 (KWON, Soon Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 어현수 (UH, Hyounsoo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최진혁 (CHOE, Jinhyeok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김인규 (KIM, Ingye); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신은정 (SHIN, Eunjeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SINTERED MAGNET AND SINTERED MAGNET

(54) 발명의 명칭: 소결 자석의 제조 방법 및 소결 자석



(57) Abstract: A method for manufacturing a sintered magnet according to an embodiment of the present invention comprises the steps of: preparing a NdFeB-based powder by a reduction-diffusion method; mixing the NdFeB-based powder and a rare earth hydride powder; heat-treating the mixture at a temperature of 600-850°C; and sintering the heat-treated mixture at a temperature of 1000-1100 °C, wherein the rare-earth hydride powder is a NdH₂ powder or a mixture powder of NdH₂ and PrH₂.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 따른 소결 자석의 제조 방법은 환원-확산 방법으로 NdFeB 계 분말을 제조하는 단계, 상기 NdFeB 계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 600 °C 내지 850 °C 의 온도에서 열처리 하는 단계, 상기 열처리한 혼합물을 1000 °C 내지 1100 °C 의 온도에서 소결하는 단계를 포함하고, 상기 희토류 수소화물 분말은 NdH₂ 또는 NdH₂와 PrH₂의 혼합 분말이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/107929 A1

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【발명의 명칭】

소결 자석의 제조 방법 및 소결 자석

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

5 본 출원은 2017년 11월 28일자 한국 특허 출원 제 10-2017-0160623 호 및 2018년 11월 6일자 한국 특허 출원 제 10-2018-0135441 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

 본 발명은 소결 자석 및 이의 제조 방법에 대한 것이다. 보다
10 구체적으로, 환원-확산 방법으로 제조한 NdFeB계 합금 분말에 소결조제로서 희토류 수소화물을 첨가 후 소결하여 제조하는 소결 자석의 제조 방법 및 이러한 방법으로 제조된 NdFeB계 소결 자석에 대한 것이다.

【배경기술】

 NdFeB계 자석은 희토류 원소인 네오디뮴(Nd) 및 철, 붕소(B)의
15 화합물인 Nd₂Fe₁₄B의 조성을 갖는 영구자석으로서, 1983년 개발된 이후에 30년 동안 범용 영구자석으로 사용되어 왔다. 이러한 NdFeB계 자석은 전자 정보, 자동차 공업, 의료 기기, 에너지, 교통 등 여러 분야에서 쓰인다. 특히 최근
 경량, 소형화 추세에 맞춰서 공작 기기, 전자 정보기기, 가전용 전자 제품, 휴대 전화, 로봇용 모터, 풍력 발전기, 자동차용 소형 모터 및 구동 모터 등의
20 제품에 사용되고 있다.

 NdFeB계 자석의 일반적인 제조는 금속 분말 야금법에 기초한 스트립(strip)/몰드캐스팅(mold casting) 또는 멜트 스피닝(melt spinning)방법이 알려져 있다. 먼저, 스트립(strip)/몰드캐스팅(mold casting) 방법의 경우, 네오디뮴(Nd), 철(Fe), 붕소(B) 등의 금속을 가열을 통해
25 용융시켜 잉곳을 제조하고, 결정립 입자를 조분쇄하고, 미세화 공정을 통해 마이크로 입자를 제조하는 공정이다. 이를 반복하여, 분말을 수득하고, 자기장 하에서 프레스싱(pressing) 및 소결(sintering) 과정을 거쳐 비등방성 소결 자석을 제조하게 된다.

 또한, 멜트 스피닝(melt spinning) 방법은 금속 원소들을 용융시킨 후,
30 빠른 속도로 회전하는 휠(wheel)에 부어서 급냉하고, 제트 밀링 분쇄 후,

고분자로 블렌딩 하여 본드 자석으로 형성하거나, 프레싱 하여 자석으로 제조한다.

그러나, 이러한 방법들은 모두 분쇄 과정이 필수적으로 요구되며, 분쇄 과정에서 시간이 오래 소요되고, 분쇄 후 분말의 표면을 코팅하는 공정이
5 요구되는 문제점이 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 기재는 고상 환원-확산 방법으로 제조한 NdFeB계 합금 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하여 열처리 함으로써, NdFeB계 소결 자석의 주상
10 분해를 예방하고 치밀도가 향상된 NdFeB계 소결 자석을 제공하고자 한다.

【기술적 해결방법】

이러한 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 실시예에 따른 소결 자석의 제조 방법은 환원-확산 방법으로 NdFeB계 분말을 제조하는 단계, 상기 NdFeB계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 600°C 내지
15 850°C의 온도에서 열처리 하는 단계, 상기 열처리한 혼합물을 1000°C 내지 1100°C의 온도에서 소결하는 단계를 포함하고, 상기 희토류 수소화물 분말은 NdH₂ 또는 NdH₂와 PrH₂의 혼합 분말이다.

상기 NdH₂와 PrH₂의 혼합 분말에서, NdH₂와 PrH₂ 혼합 중량비는 75:25 내지 80:20일 수 있다. 상기 열처리한 혼합물을 1000°C 내지 1100°C의
20 온도에서 소결하는 단계는 30분 내지 4시간동안 이루어질 수 있다.

상기 NdFeB계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하는 단계에서, 상기 희토류 수소화물 분말의 함량은 1 내지 25 중량%일 수 있다.

상기 제조된 소결 자석의 결정립의 크기는 1 μm 내지 10 μm 일 수 있다.

상기 혼합물을 600°C 내지 850°C의 온도에서 열처리 하는 단계에서, 희토류 수소화물이 희토류 금속 및 H₂기체로 분리되고, H₂ 기체가 제거될 수
25 있다.

상기 NdFeB계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하는 단계에서, Cu 분말이 더 포함될 수 있다.

상기 희토류 수소화물과 상기 Cu 분말의 함량비는 7:3 중량비일 수
30

있다.

상기 환원-확산 방법으로 NdFeB계 분말을 제조하는 단계는, 산화네오디뮴, 붕소, 철을 혼합하여 1차 혼합물을 제조하는 단계, 상기 1차 혼합물에 칼슘을 첨가 및 혼합하여 2차 혼합물을 제조하는 단계, 상기 2차 혼합물을 800°C 내지 1100°C의 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명의 실시예에 따른 소결 자석은 환원-확산 방법으로 NdFeB계 분말을 제조하는 단계, 상기 NdFeB계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 600°C 내지 850°C의 온도에서 열처리 하는 단계, 상기 열처리한 혼합물을 1000°C 내지 1100°C의 온도에서 소결하는 단계로 제조될 수 있다.

본 발명의 실시예에 따른 소결 자석은 Nd₂Fe₁₄B를 포함하고, 결정립의 크기가 1 μm 내지 10 μm이며, 첨가하는 희토류 수소화물 의 함량이 1중량% 내지 25중량%일 수 있다.

【발명의 효과】

이상과 같이 본 실시예에 따른 소결 자석의 제조 방법은 고상 환원-확산 방법으로 제조한 NdFeB계 합금 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하여 열처리 함으로써, NdFeB계 합금 분말의 주상 분해를 예방하고 치밀도가 향상된 NdFeB계 소결 자석을 제조할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 3에서 제조된 소결 자석(오렌지선, NdH₂ 중량비 12.5%)과 비교예 1에서 제조된 소결 자석(검은선)의 XRD 패턴을 도시한 것이다.

도 2는 실시예 3에서 제조된 소결 자석의 주사전자현미경 이미지이다.

도 3 및 도 4는 NdFeB계 자석 분말과 NdH₂ 분말의 함량비를 다르게 하면서 측정한 XRD 패턴 및 주사전자 현미경 이미지이다.

도 5는 NdH₂의 함량비를 10중량%으로하여 소결 자석을 제조하고 보자력, 잔류 자화 및 BH max를 측정한 결과이다.

도 6은 실시예 4 및 실시예 5에서 제조한 소결 자석의 B-H 측정 결과이다.

도 7은 실시예 4를 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과이다. 도 8은 실시예 5를 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과이다.

도 9는 실시예 6에서 제조한 소결 자석의 B-H 측정 결과이다.
 도 10은 실시예 7에서 제조한 소결 자석의 B-H 측정 결과이다.
 도 11은 실시예 6을 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과이다.
 도 12는 실시예 7을 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과이다.

5 **【발명의 실시를 위한 형태】**

이제 본 기재의 실시예에 따른 소결 자석의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다. 본 실시예에 따른 소결 자석의 제조 방법은, Nd₂Fe₁₄B 소결 자석의 제조방법일 수 있다. 즉, 본 실시예에 따른 소결 자석의 제조 방법은 Nd₂Fe₁₄B계 소결 자석의 제조 방법일 수 있다. Nd₂Fe₁₄B 소결 자석은 영구자석으로 네오디뮴 자석이라고 지칭하기도 한다.

본 기재에 따른 소결 자석의 제조 방법은 환원-확산 방법으로 NdFeB계 분말을 제조하는 단계, 상기 NdFeB계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 600°C 내지 850°C의 온도에서 열처리 하는 단계, 상기 열처리한 혼합물을 1000°C 내지 1100°C의 온도에서 소결하는 단계를 포함한다,
 15 상기 희토류 수소화물 분말은 NdH₂ 또는 NdH₂와 PrH₂의 혼합 분말일 수 있다.

이때, 상기 열처리한 혼합물을 1000°C 내지 1100°C의 온도에서 소결하는 단계는 30분 내지 4시간동안 이루어질 수 있다.

본 기재에 따른 소결 자석의 제조 방법에서 NdFeB계 분말은 환원-확산법에 의하여 형성된다. 따라서 별도의 조분쇄, 수소파쇄, 제트밀과 같은 분쇄 공정이나 표면 처리 공정이 요구되지 않는다. 또한, 환원-확산법에 의해 제조된 NdFeB계 분말을 희토류 수소화물 분말(NdH₂ 분말 또는 NdH₂와 PrH₂의 혼합 분말) 과 혼합하여 열처리 및 소결함으로써, NdFeB계 분말의 입계 또는 주상립의 입계에 Nd-rich 영역 및 NdO_x상(Phase)을 형성한다. 이때 x는 1 내지 4일 수 있다. 따라서, 본 실시예에 따른 자석 분말을 소결하여 소결 자석을 제조하는 경우, 소결 공정중 주상입자의 분해를 억제할 수 있다.

그러면, 이하에서 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.

먼저, 환원-확산 방법으로 NdFeB계 분말을 제조하는 단계에 대하여 설명한다. 상기 환원-확산 방법으로 NdFeB계 분말을 제조하는 단계는, 산화네오디뮴, 붕소, 철을 혼합하여 1차 혼합물을 제조하는 단계, 상기 1차

혼합물에 칼슘을 첨가 및 혼합하여 2차 혼합물을 제조하는 단계, 상기 2차 혼합물을 800°C 내지 1100°C의 온도로 가열하는 단계를 포함한다.

상기 제조 방법은 산화네오디뮴, 붕소, 철과 같은 원재료를 혼합하고, 800°C 내지 1100°C의 온도에서 원재료들의 환원 및 확산에 의해 Nd₂Fe₁₄B 합금 분말을 형성하는 방법이다. 구체적으로, 산화네오디뮴, 붕소, 철의 혼합물에서 산화네오디뮴, 붕소 및 철의 몰비는 1:14:1 내지 1.5:14:1 사이일 수 있다. 산화네오디뮴, 붕소 및 철은 Nd₂Fe₁₄B 금속 분말을 제조하기 위한 원재료이며, 상기 몰비를 만족하였을 때 높은 수율로 Nd₂Fe₁₄B 합금 분말을 제조할 수 있다. 만일 몰비가 1:14:1 이하인 경우 Nd₂Fe₁₄B 주상의 조성 틀어짐 및 Nd 리치한 입계상이 미형성되는 문제점이 있고, 상기 몰비가 1.5:14:1 이상인 경우 Nd양의 과도로 인하여 환원된 Nd가 잔존하게 되고, 후단 처리과정에서 남은 Nd가 Nd(OH)₃나 NdH₂로 바뀌는 문제점이 있을 수 있다.

상기 혼합물을 800°C 내지 1100°C의 온도로 가열하는 단계는, 불활성가스 분위기 하에서, 10분 내지 6시간 동안 수행될 수 있다. 가열 시간이 10분 이하인 경우 금속 분말이 충분히 합성되지 못하며, 가열 시간이 6시간 이상인 경우 금속 분말의 크기가 조대해지고 1차 입자들끼리 뭉치는 문제점이 있을 수 있다.

이렇게 제조되는 금속 분말은 Nd₂Fe₁₄B일 수 있다. 또한, 제조된 금속 분말의 크기는 0.5 μm 내지 10 μm일 수 있다. 또한, 일 실시예에 따라 제조된 금속 분말의 크기는 0.5 μm 내지 5 μm일 수 있다.

즉, 800°C 내지 1100°C의 온도에서의 원재료의 가열에 의하여 Nd₂Fe₁₄B 합금 분말이 형성되며, Nd₂Fe₁₄B 합금 분말은 네오디뮴 자석으로 우수한 자성 특성을 나타낸다. 통상적으로, Nd₂Fe₁₄B 합금 분말을 형성하기 위하여는 원재료를 1500°C 내지 2000°C의 고온에서 용융시킨 후 급냉시켜 원재료 덩어리를 형성하고, 이러한 덩어리를 조분쇄 및 수소 파쇄 등을 하여 Nd₂Fe₁₄B 합금 분말을 수득한다.

그러나 이러한 방법의 경우, 원재료를 용융하기 위한 고온의 온도가 필요하고, 이를 다시 냉각 후 분쇄해야 하는 공정이 요구되어 공정 시간이 길고 복잡하다. 또한, 이렇게 조분쇄된 Nd₂Fe₁₄B 합금 분말에 대하여 내부식성을 강화하고 전기 저항성 등을 향상시키기 위해서 별도의 표면 처리

과정이 요구된다.

그러나 본 실시예에서와 같이 환원-확산방법에 의하여 NdFeB계 분말을 제조하는 경우, 800°C 내지 1100°C의 온도에서 원재료들의 환원 및 확산에 의해 Nd₂Fe₁₄B 합금 분말을 형성한다. 이 단계에서, 합금 분말의 크기가 수
5 마이크로미터 단위로 형성되기 때문에, 별도의 분쇄 공정이 필요하지 않다. 보다 구체적으로, 본 실시예에서 제조되는 금속 분말의 크기는 0.5 μm 내지 10 μm 일 수 있다. 특히, 원재료로 사용되는 철 분말의 크기를 조절하여 제조되는 합금 분말의 크기를 조절할 수 있다.

다만, 이러한 환원-확산 방법으로 자석 분말을 제조하는 경우 상기
10 제조 과정에서 생성되는 부산물인 산화 칼슘이 형성되며, 이를 제거하는 공정이 요구된다. 이를 제거하기 위하여, 제조된 자석 분말을 증류수 또는 염기성 수용액 등을 이용하여 세정할 수 있다. 이러한 세정 과정에서 제조된 자석 분말 입자가 수용액 내의 산소에 노출되고, 수용액 내에 잔존하는 산소에 의해 제조된 자석 분말 입자의 표면 산화가 이루어지고, 표면에 산화물 피막이
15 형성된다.

이러한 산화물 피막은 자석 분말의 소결을 어렵게 한다. 또한, 높은 산소함량은 자성입자 주상의 분해를 촉진하여 영구자석의 물성을 저하시키는 요인이 된다. 따라서 높은 산소 함량을 가지는 환원-확산 자석 분말을 이용하여 소결 자석을 제조하는 것이 어렵다.

20 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법은 환원-확산 방법으로 제조된 NdFeB계 분말에, 희토류 수소화물 분말을 혼합하고 열처리 및 소결함으로써 소결 자석 내부의 입계부 또는 소결 자석 주상립의 입계부 영역에 Nd-rich 및 NdO_x상을 형성함으로써, 제조되는 소결 자석의 소결성을 개선하고 주상 분해를 억제한다. 즉, Nd-rich한 입계상을 갖는 고밀도의 소결
25 영구 자석을 제조할 수 있다.

다음, 상기 NdFeB계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합한다. 상기 단계에서, 상기 희토류 수소화물 분말의 함량은 1 내지 25 중량%일 수 있다.

상기 희토류 수소화물은 단일 분말을 포함할 수 있고, 또는 서로 다른
30 분말의 혼합일 수 있다. 일례로, 희토류 수소화물은 NdH₂ 단독일 수 있다.

또는, 희토류 수소화물은 NdH_2 와 PrH_2 의 혼합 분말일 수 있다. 희토류 수소화물이 NdH_2 와 PrH_2 의 혼합 분말인 경우, NdH_2 와 PrH_2 혼합 중량비는 75:25 내지 80:20일 수 있다.

희토류 수소화물 분말의 함량이 1중량% 미만인 경우 액상 소결 보조제로서 입자 간에 충분한 젖음성(wetting)을 부여하지 못하여 소결이 잘 이루어지지 못하며, NdFeB 주상 분해를 억제하는 역할을 충분히 수행하지 못하는 문제점이 있을 수 있다. 또한, 희토류 수소화물 분말의 함량이 25중량% 초과인 경우 소결 자석에서 NdFeB 주상의 체적비가 감소하여 잔류 자화 값이 감소하며, 액상소결에 의해 입자들이 과도하게 성장하는 문제점이 있을 수 있다. 입자들의 과성장에 의해 결정립의 크기가 커지는 경우 자화반전에 취약하기 때문에, 보자력이 감소하게 된다.

바람직하게는 희토류 수소화물 분말의 함량은 3중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

다음, 상기 혼합물을 600°C 내지 850°C의 온도에서 열처리 한다. 본 단계에서, 희토류 수소화물이 희토류 금속 및 수소 기체로 분리되고, 수소 기체가 제거된다. 즉, 일례로 희토류 수소화물 분말이 NdH_2 인 경우, NdH_2 가 Nd 및 H_2 기체로 분리되고, H_2 기체가 제거된다. 즉, 600°C 내지 850°C에서의 열처리는 혼합물에서 수소를 제거하는 공정이다. 이때, 열처리는 진공 분위기에서 수행될 수 있다.

다음, 상기 열처리한 혼합물을 1000°C 내지 1100°C의 온도에서 소결한다. 이때, 상기 열처리한 혼합물을 1000°C 내지 1100°C의 온도에서 소결하는 단계는 30분 내지 4시간동안 이루어질 수 있다. 이러한 소결 공정 또한 진공 분위기에서 수행될 수 있다. 본 소결 단계에서, Nd에 의한 액상 소결이 유도된다. 즉, 기존 환원-확산 방법으로 제조된 NdFeB계 분말과 첨가된 희토류 수소화물(NdH_2) 분말 사이에서 Nd에 의한 액상 소결이 일어나고, 소결 자석 내부의 입계부 또는 소결 자성 주상립의 입계부 영역에 Nd-rich 및 NdO_x 상이 형성된다. 이렇게 형성된 Nd-Rich 영역이나, NdO_x 상은, 소결 자석 제조를 위한 소결 공정에서 주상 입자의 분해를 막는다. 따라서, 안정적으로 소결 자석을 제조할 수 있다.

제조된 소결 자석은 고밀도를 가지며 결정립의 크기는 1 μm 내지 10 μm 일 수 있다.

5 이상과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 소결 자석은, 환원-확산법에 의하여 제조된 NdFeB계 분말을 희토류 수소화물 분말과 혼합하여 열처리 및 소결함으로써, NdFeB계 분말의 입계부 또는 주상립의 입계부에 Nd-rich 영역 및 NdO_x상을 형성한다. 이러한 Nd-rich 영역 및 NdO_x상의 형성으로 인해 자석 분말의 소결성을 개선하고, 소결 공정중 주상입자의 분해를 억제할 수 있다.

10 또한 제조된 소결 자석의 결정립의 크기는 1 μm 내지 10 μm 일 수 있다. 이러한 소결 자석은, 분말의 입계부 또는 주상립의 입계부에 Nd-rich 영역 또는 NdO_x상이 형성되어 있을 수 있다. 따라서, 자석 분말을 소결하여 자석을 제조하는 경우, 소결 자석 내부에서 주상 분해를 예방할 수 있다.

15 그러면 이하에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 소결 자석의 제조 방법에 대하여 구체적인 실시예를 통하여 설명한다.

실시예 1: NdFeB계 자석 분말의 형성

20 Nd₂O₃ 3.2679g , B 0.1000 g, Fe 7.2316 g, Ca 1.75159 g을 입자의 입도 및 크기제어를 위한 금속 불화물(CaF₂, CuF₂)과 균일하게 혼합한다. 이를 임의의 모양의 스테인레스 스틸 용기에 담아 압착한 후 혼합물을 불활성 가스(Ar, He) 분위기, 950°C 에서 0.5-6 시간 동안 튜브 전기로 안에서 반응시킨다.

25 다음, 상기 반응물을 모르타르로 갈아 입자분리 과정을 거쳐 미세 분말로 만든 다음, 환원부산물인 Ca, CaO를 제거하기 위해 세정과정을 진행한다. 비수계 세정을 위하여 NH₄NO₃ 6.5g ~ 7.0g 를 합성된 분말과 균일하게 섞어준 뒤 ~200ml 의 메탄올에 담근다. 효과적인 세정을 위해 균질기 및 초음파 세정을 번갈아 1회 혹은 2회 반복 진행한다. 잔류 CaO와 NH₄NO₃ 의 반응 산물인 Ca(NO₃)₂를 제거하기 위하여, 같은 양의 메탄올로 상기 세정
30 과정을 2회 정도 반복한다. 세정 과정은 맑은 Methanol을 얻을 수 있을 때까지

반복될 수 있다. 마지막으로 아세톤으로 행군 후 진공 건조를 하여 세정을 마무리하고 단일상 Nd₂Fe₁₄B 분말입자를 얻는다.

실시예 2: NdH₂와의 혼합 및 소결

5

실시예 1에서 제시된 방법으로 제조한 NdFeB계 분말입자(Nd₂Fe₁₄B) 8g에 질량비 10~25%의 NdH₂ 분말을 혼합한다. 윤활제로써 부탄올을 첨가하여 자장성형 후, 진공 소결로에서 탈지공정으로써 150°C 1시간, 300°C 1시간을 진행하였다. 다음, 탈수소 공정으로써 650°C에서 1시간 열처리 과정을
10 진행하고, 1050°C에서 1시간 소결하였다.

실시예 3: 12.5중량%의 NdH₂를 소결 보조제로 사용

상기 실시예 2에서 NdH₂를 12.5% 중량비로 첨가하여 소결 자석을 제조하였다.

15

비교예 1: 소결 보조제를 사용하지 않음

상기 실시예 1에서 제조된 NdFeB계 자성 분말에 NdH₂를 혼합하지 않고 윤활제로써 부탄올을 첨가하여 자장성형 후, 탈지공정으로써 150°C 1시간, 300°C 1시간을 진행하였다. 다음, 진공 소결로에서 650°C에서 1시간 열처리
20 과정을 진행하고, 1050°C에서 1시간 소결하였다.

실시예 4: NdH₂와 PrH₂의 혼합 분말을 이용한 혼합 및 소결

Nd_{2.0}Fe₁₃BGa_{0.01,0.05}Al_{0.05}Cu_{0.05}를 제조하기 위해, Nd₂O₃ 33.24 g, B 1.04 g, AlF₃ 0.40 g, CuCl₂ 0.65 g, GaF₃ 0.12을 날젠 통에 넣고 paint shaker로 30
25 분 혼합한 다음, 여기에 Fe 69.96 g를 넣고 paint shaker로 30 분 혼합하고, 마지막으로 Ca 16.65 g를 넣고 tubular mixer로 1 시간 혼합한다.

다음, 내부가 carbon sheet로 둘러싸인 SUS 튜브에 다져 넣고 불활성 가스(Ar, He) 분위기에서 950 °C에서 10 분 동안 튜브 전기로 안에서 반응시킨다. 암모늄 나이트레이트가 녹아 있는 에탄올에 분말을 넣고
30 homogenizer를 이용해 10-30 분간 세정한 다음 날젠통에 세정된 분말과 에탄올,

zirconia ball (분말 대비 6배의 중량비), 암모늄 나이트레이트를 (초기 세정시 사용한 양 대비 1/10) 넣고 2 시간 동안 turbular mixer로 분말 입자를 분쇄한 다음 아세톤으로 세정하고 건조한다.

5 상기 방법으로 준비된 Nd계 분말 8 g에 중량비 10~12wt%의 (Nd+Pr) H_2 분말(건식 또는 헥산 분위기에서 분쇄된 NdH_2 와 PrH_2 가 75:25 또는 80:20으로 혼합된 분말)을 첨가하고, 윤활제로 부탄올을 (또는 Zn stearate) 첨가하여 자장성형 후 진공 소결로에서 1030 도에서 2 시간 소결한다.

실시에 5: NdH_2 의 단일 분말을 이용한 혼합 및 소결

10 실시에 4와 동일한 방법으로 준비된 Nd계 분말 8 g에 질량비 10% ~25%의 NdH_2 분말을 혼합하고, 윤활제로서 butanol 을 첨가하여 자장성형 후, 진공 소결로에서 1050도에서 1시간 소결한다.

실시에 6: NdH_2 의 함량을 다르게 하여 혼합 및 소결 (3%)

15 $Nd_{2.5}Fe_{13.3}B_{1.1}Cu_{0.05}Al_{0.15}$ 를 제조하기 위해, Nd_2O_3 37.48 g, B 1.06 g, Cu 0.28 g, Al 0.36 g 을 날젠 통에 넣고 paint shaker로 30 분 혼합한 다음, 여기에 Fe 66.17 g를 넣고 paint shaker로 30 분 혼합하고, 마지막으로 Ca 20.08 g을 넣고 tubular mixer로 1 시간 혼합한다.

20 다음, 내부가 carbon sheet로 둘러싸인 SUS 튜브에 다져 넣고 불활성 가스(Ar, He) 분위기에서 950 °C 에서 10 분동안 튜브 전기로 안에서 반응시킨다. 암모늄 나이트레이트가 녹아 있는 에탄올에 분말을 넣고 homogenizer를 이용해 10-30 분간 세정한 다음 날젠통에 세정된 분말과 에탄올, zirconia ball (분말 대비 6배의 중량비), 암모늄 나이트레이트를 (초기 세정시 사용한 양 대비 1/10) 넣고 2 시간 동안 turbular mixer로 분말 입자를 분쇄한다. 다음 아세톤으로 세정하고 건조한다.

25

 상기 방법으로 준비된 Nd계 분말 8 g에 중량비 3%의 NdH_2 분말을 첨가하고, 윤활제로 부탄올을 첨가하여 자장성형 후 진공 소결로에서 1030 °C 에서 2 시간 소결한다.

30 실시에 7: NdH_2 의 함량을 다르게 하여 혼합 및 소결 (5%)

실시에 6과 동일한 방법으로 Nd계 분말 8g을 준비한다. 상기 방법으로 준비된 Nd계 분말 8 g에 중량비 5%의 NdH₂분말을 첨가하고, 윤활제로 부탄올을 첨가하여 자장성형 후 진공 소결로에서 1030 °C 에서 2 시간 소결한다.

5 **평가예 1**

실시에 3에서 제조한 소결 자석(주황색선)과, 비교예 1에서 제조한 소결 자석(검정색선)의 XRD 패턴을 도 1에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 3에서 제조된 소결 자석의 주사전자 현미경 이미지를 도 2에 나타내었다.

도 1을 참고로 하면, NdH₂를 첨가하지 않은 비교예 1의 경우(검은선) 10 NdFeB 주상의 분해에 의한 알파-Fe 피크가 나타났다. 그러나 NdH₂가 첨가된 실시예 3의 경우(오렌지선), 주상의 분해에 의한 알파-Fe 피크가 나타나지 않았다. 즉, NdH₂ 첨가에 의해 제조된 소결 자석의 NdFeB 상 분해가 억제된 것을 알 수 있다.

도 2를 참고로 하면, 실시예 3에 의해 제조된 소결 자석은 균일하고 15 높은 밀도로 소결되었음을 확인할 수 있다.

상기 실시예 2와 비교예 1을 통하여, 일정 함량의 NdH₂의 첨가가 NdFeB 주상의 분해를 억제하고 소결성을 부여하여 치밀도를 향상시키는 효과를 나타내는 것을 알 수 있다.

20

평가예 2

NdFeB계 자석 분말과 NdH₂ 분말의 함량비를 다르게 하면서, XRD 패턴 및 주사전자 현미경 이미지를 측정하고 이를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

도 3은 NdH₂가 25% 포함된 경우의 XRD 패턴 및 주사전자 현미경 25 이미지이다. 도 3을 참고로 하면, NdH₂가 25% 포함된 경우, 알파-Fe 피크가 관측되지 않아 주상의 분해가 억제되는 것을 확인할 수 있으며, 주사전자현미경 이미지에서도 치밀한 소결 자석을 형성하는 것을 알 수 있다.

도 4는 NdH₂ 대신에 NdH₂와 Cu가 7:3으로 혼합된 분말을 사용한 결과이다. 도 4를 참고로 하면, 이 경우에도 도 1 및 도 3에서와 유사하게 30 알파-Fe 피크가 관측되지 않음을 확인할 수 있다. 즉, 주상의 분해가 억제되는

것을 확인할 수 있었다. 주사전자현미경 이미지로부터 NdH₂ 분말 단독으로 사용하는 경우보다 결정립의 크기가 크게 관찰되는 것을 확인할 수 있으며, 이는 Nd-Cu 공용 용융 합금을 만들면서 NdFeB 입자의 소결을 촉진함으로써 결정립 조대화가 이루어진 것으로 생각된다.

5 평가예 2의 결과를 통해 본 발명의 기재 범위 내에서 NdH₂의 함량을 다르게 하거나 Cu량 혼합하여 사용하는 경우에도 주상의 분해를 억제하고 소결성이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

평가예 3

10 실시예 2를 통하여 제조한 소결 자석의 보자력, 잔류 자화 및 BH_{max}를 측정하고 이를 도 5에 나타내었다.

NdFeB 계 자성 분말에 10중량% NdH₂를 첨가하여 소결 열처리하였으며, 잔류 자화값은 12.11 kG(킬로가우스), 보자력은 10.81 kOe(킬로외르스테드), BH_{max} 값은 35.48 MGOe(메가가우스외르스테드) 를 보였다.

15

평가예 4

실시예 4 및 실시예 5를 통하여 제조한 소결 자석의 B-H를 측정하고 이를 하기 표 1 및 도 6에 나타내었다. 또한, 실시예 4 및 실시예 5를 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다. 도 7은 실시예 4를 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과이고, 도 8은 실시예 5를 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과이다.

【표 1】

	실시예 4 10wt% (Nd+Pr)H ₂	실시예 5 10wt% NdH ₂
Br	12.24 kG	12.11 kG
H _{cj}	10.97 kOe	10.81 kOe
BH _{max}	36.40 MGOe	35.48 MGOe

평가예 5

실시예 6 및 7을 통해 제조한 소결 자석의 B-H를 측정하고 이를 하기 표 2 및 도 9, 10에 나타내었다. 도 9는 실시예 6에 해당하고, 도 10은 실시예 5 7에 해당한다. 또한, 실시예 6 및 실시예 7을 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과를 도 11 및 도 12에 나타내었다. 도 11은 실시예 6를 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과이고, 도 12는 실시예 7을 통하여 제조한 소결 자석의 XRD 결과이다.

이를 통해 본 발명의 기재 범위 내에서 NdH₂의 함량을 다르게 하는 10 경우에도 우수한 효과를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

【표 2】

	3wt% NdH ₂	5wt% NdH ₂
Br	12.30 kG	12.42 kG
H _{cj}	12.23 kOe	12.37 kOe
BH _{max}	38.29 MGOe	38.88 MGOe

이상과 같이 본 기재에 따른 소결 자석의 제조 방법은, 환원-확산법에 의하여 제조된 NdFeB계 분말을 NdH₂ 분말과 혼합하여 열처리 및 소결함으로써, 15 제조되는 자석 분말의 소결성을 개선하고, 소결 공정중 주상입자의 분해를 억제하였다. 따라서, 자석 분말을 소결하여 자석을 제조하는 경우, 자석 분말 내부에서 주상 분해를 예방할 수 있다.

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 20 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

환원-확산 방법으로 NdFeB계 분말을 제조하는 단계;
 상기 NdFeB계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하는 단계;
 5 상기 혼합물을 600°C 내지 850°C의 온도에서 열처리 하는 단계;
 상기 열처리한 혼합물을 1000°C 내지 1100°C의 온도에서 소결하는
 단계를 포함하고,
 상기 희토류 수소화물 분말은 NdH₂ 또는 NdH₂와 PrH₂의 혼합 분말인
 소결 자석의 제조 방법.

10

【청구항 2】

제1항에서,
 상기 NdH₂와 PrH₂의 혼합 분말에서, NdH₂와 PrH₂ 혼합 중량비는 75:25
 내지 80:20인 소결 자석의 제조 방법.

15

【청구항 3】

제1항에서,
 상기 열처리한 혼합물을 1000°C 내지 1100°C의 온도에서 소결하는
 단계는 30분 내지 4시간동안 이루어지는 소결 자석의 제조 방법.

20

【청구항 4】

제1항에서,
 상기 NdFeB계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하는 단계에서,
 상기 희토류 수소화물 분말의 함량은 1 내지 25 중량%인 소결 자석의
 25 제조방법.

【청구항 5】

제1항에서,
 상기 제조된 소결 자석의 결정립의 크기는 1 μm 내지 10 μm 인 소결
 30 자석의 제조 방법.

【청구항 6】

제1항에서,
 상기 혼합물을 600°C 내지 850°C의 온도에서 열처리 하는 단계에서,
 5 희토류 수소화물이 희토류 금속과 H₂기체로 분리되고, H₂ 기체가
 제거되는 소결 자석의 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에서,
 10 상기 NdFeB계 분말과 희토류 수소화물 분말을 혼합하는 단계에서,
 Cu 분말이 더 포함되는 소결 자석의 제조 방법.

【청구항 8】

제7항에서,
 15 상기 희토류 수소화물 말과 상기 Cu 분말의 함량비는 7:3 중량비인
 소결 자석의 제조 방법.

【청구항 9】

제1항에서,
 20 상기 환원-확산 방법으로 NdFeB계 분말을 제조하는 단계는,
 산화네오디뮴, 붕소, 철을 혼합하여 1차 혼합물을 제조하는 단계:
 상기 1차 혼합물에 칼슘을 첨가 및 혼합하여 2차 혼합물을 제조하는
 단계;
 상기 2차 혼합물을 800°C 내지 1100°C의 온도로 가열하는 단계를
 25 포함하는 소결 자석의 제조방법.

【청구항 10】

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 제조 방법으로 제조된 소결 자석.

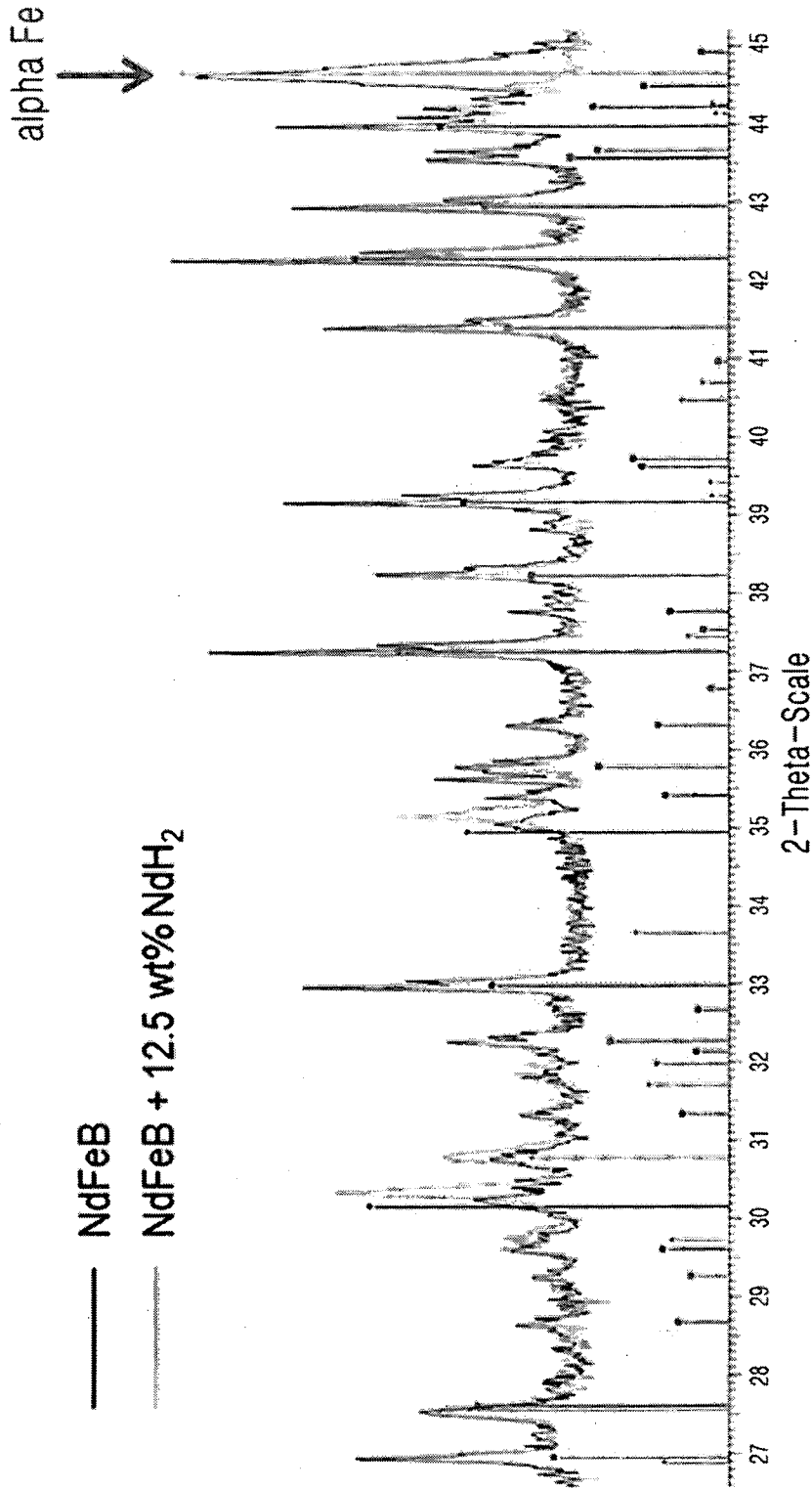
30 【청구항 11】

Nd₂Fe₁₄B를 포함하고,
결정립의 크기가 1 μm 내지 10 μm이며,
첨가하는 희토류 수소화물 의 함량이 10 중량% 내지 25 중량%인 소결
자석.

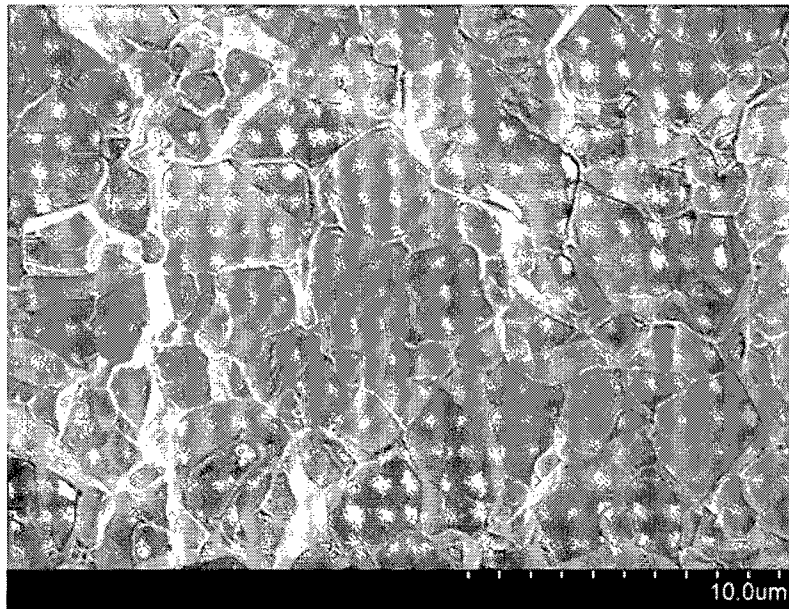
5

【도면】

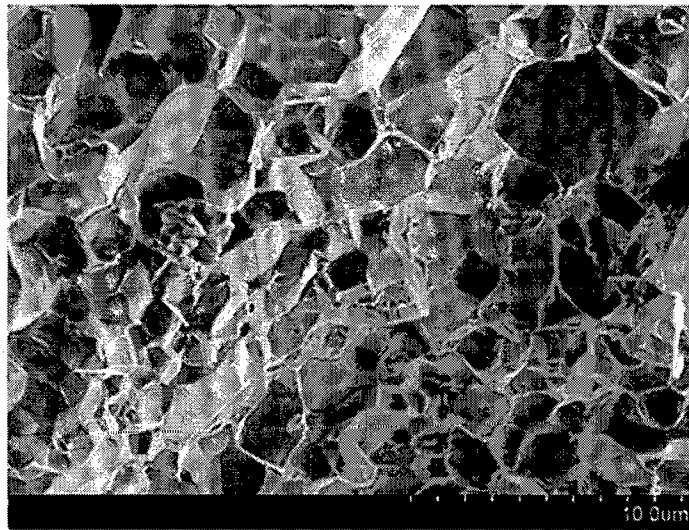
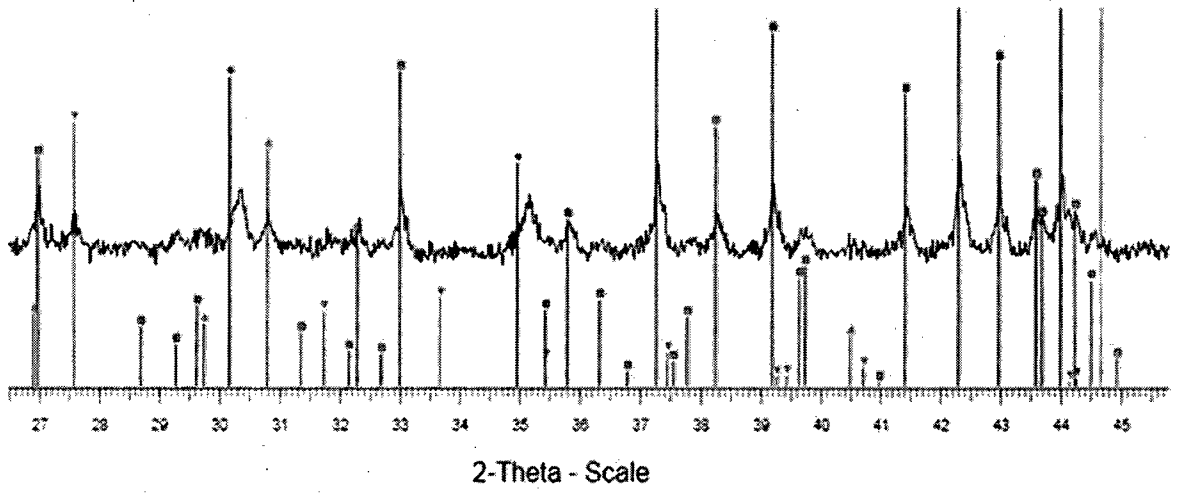
【도 1】



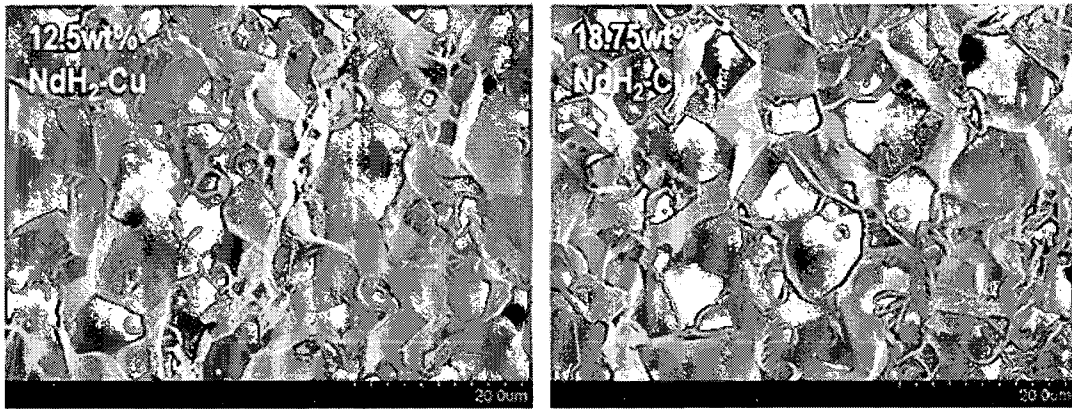
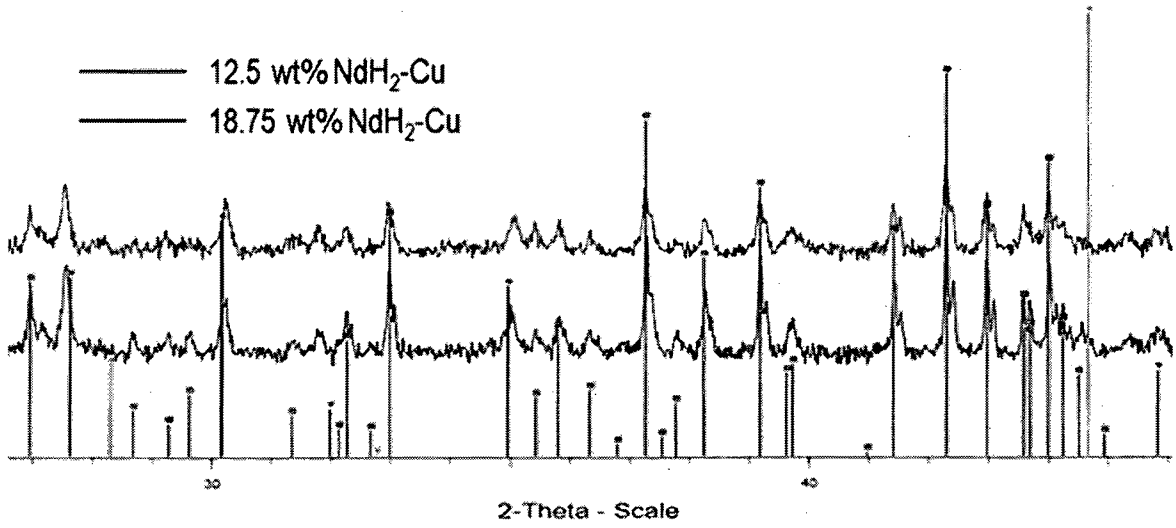
【도 2】



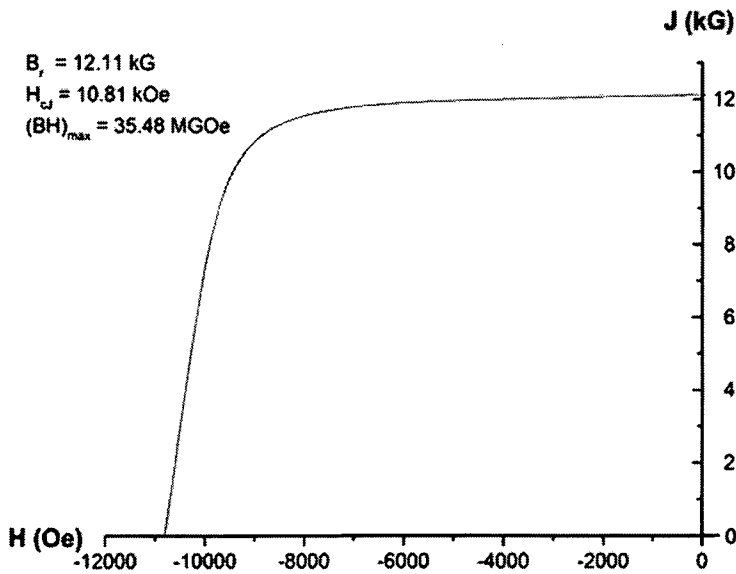
【도 3】



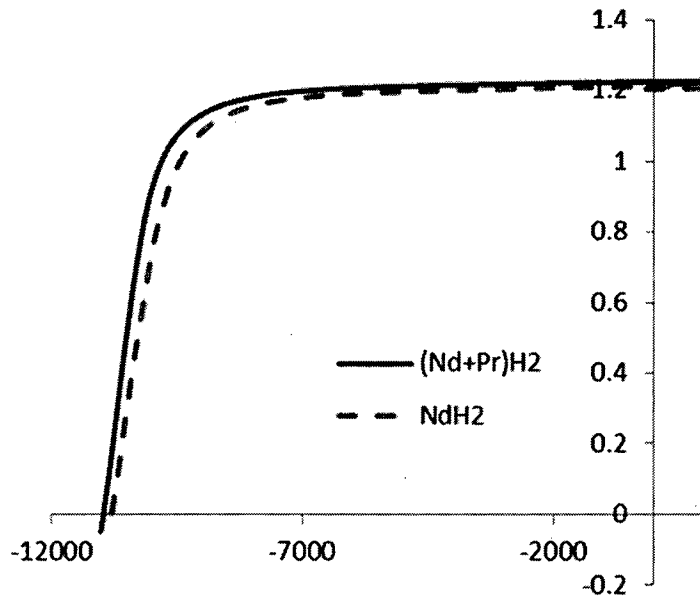
【도 4】



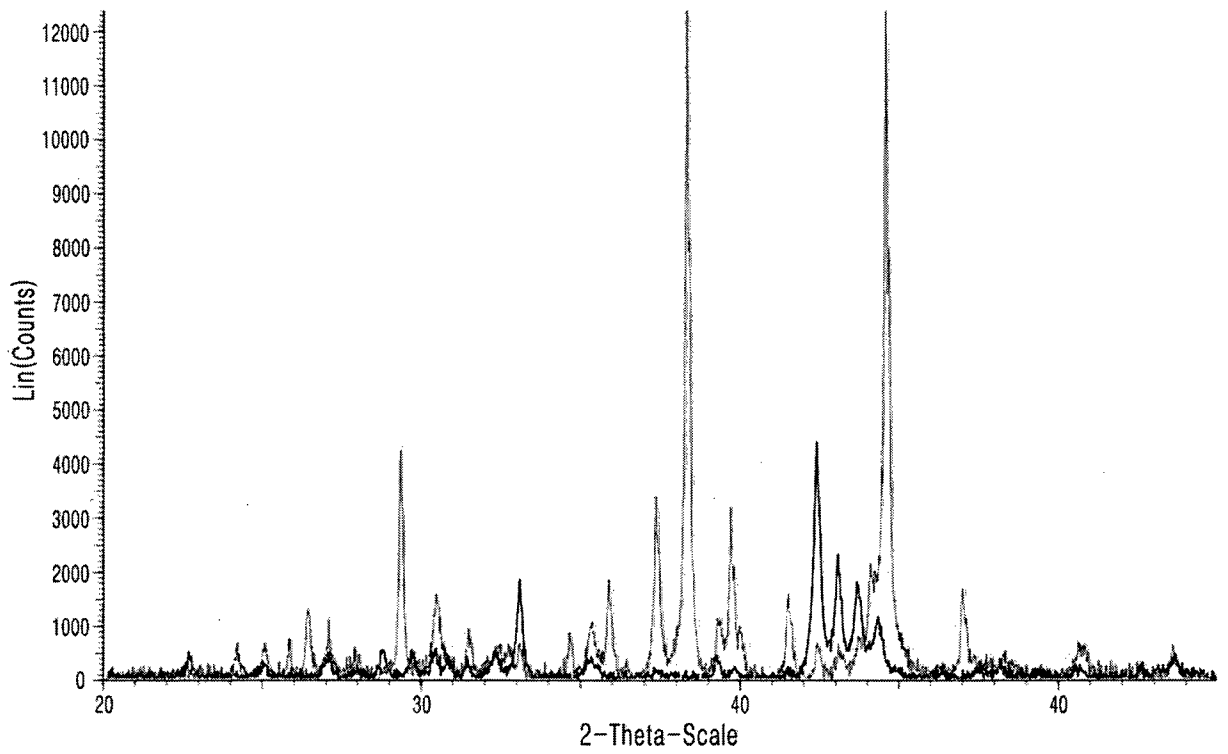
【도 5】



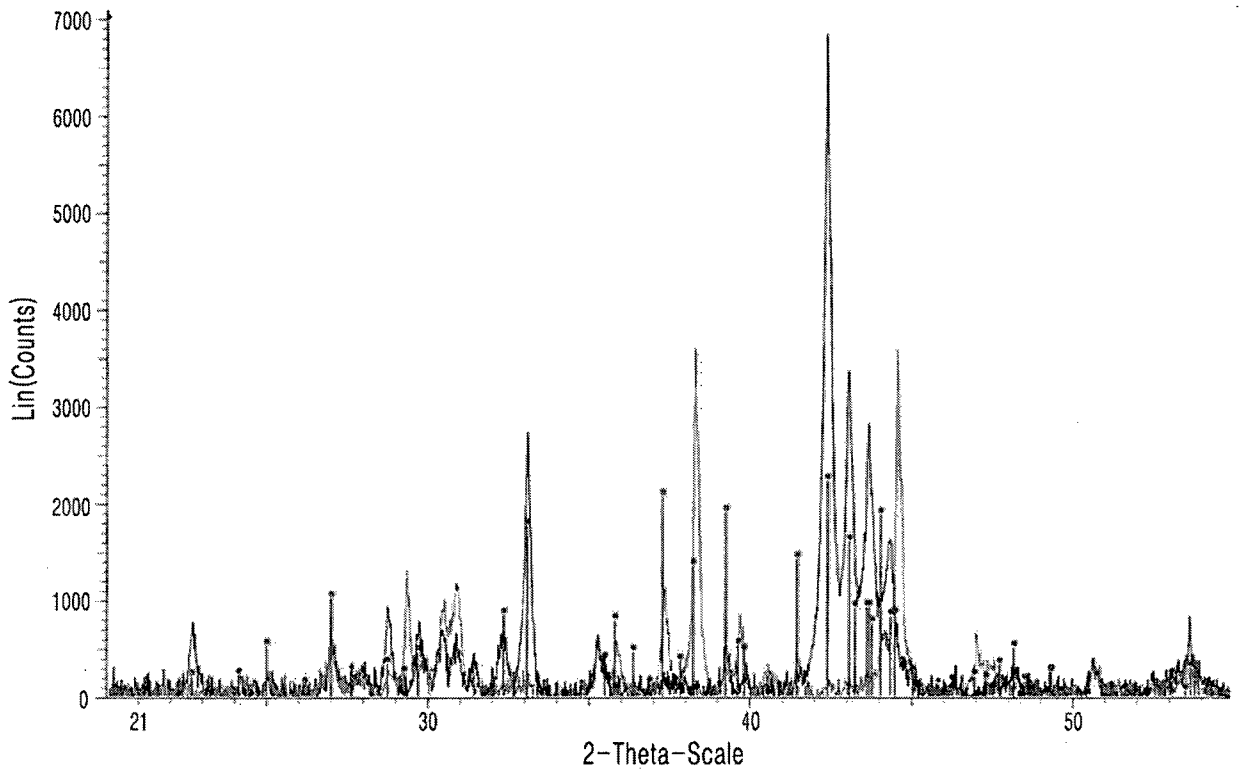
【도 6】



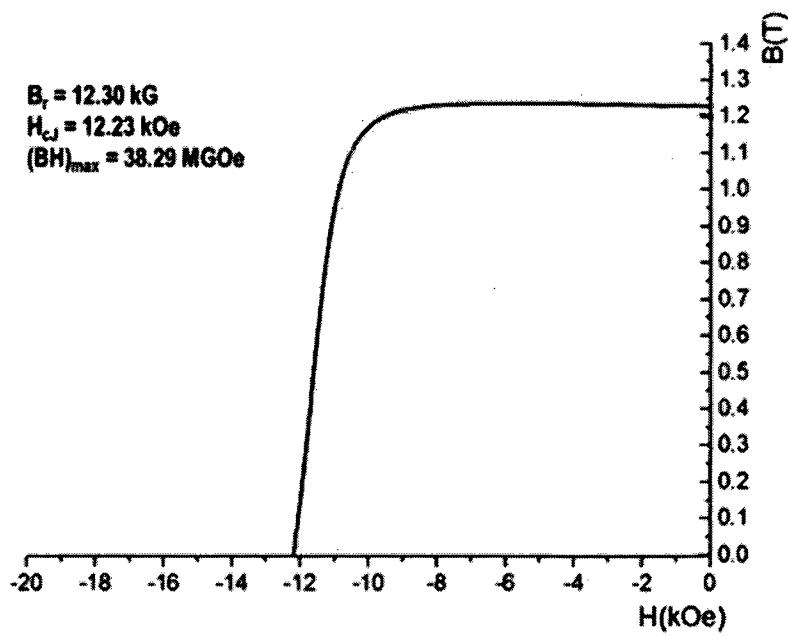
【도 7】



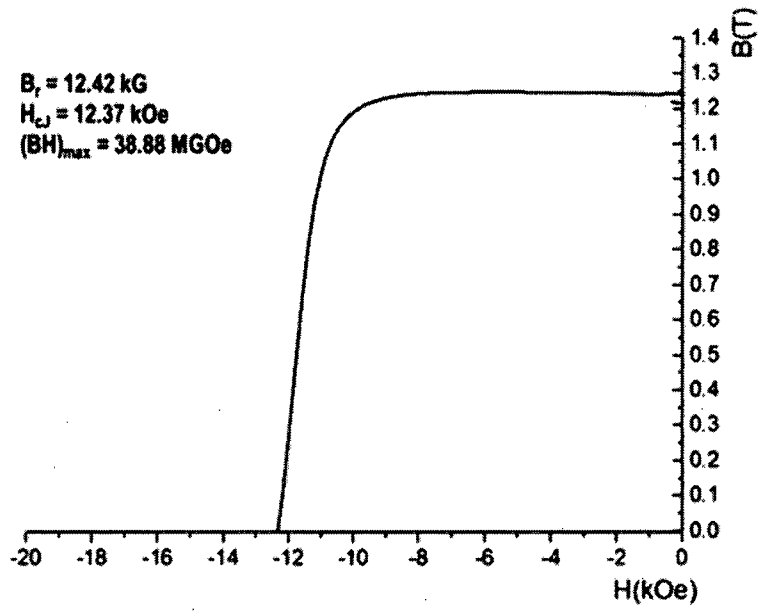
【도 8】



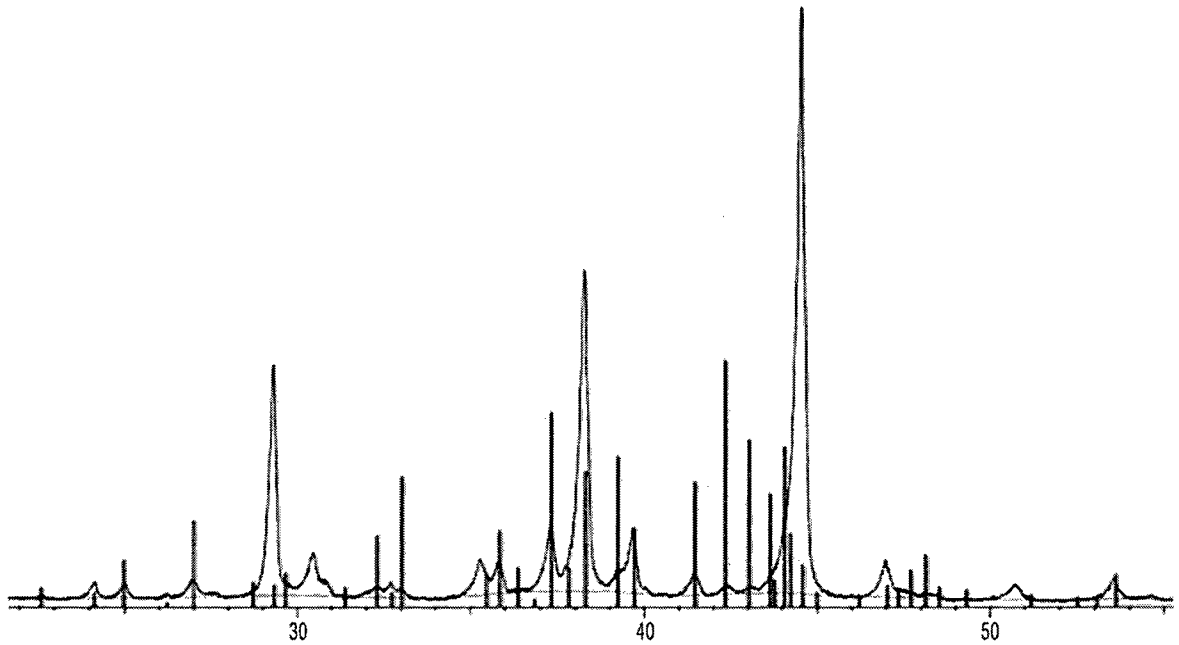
【도 9】



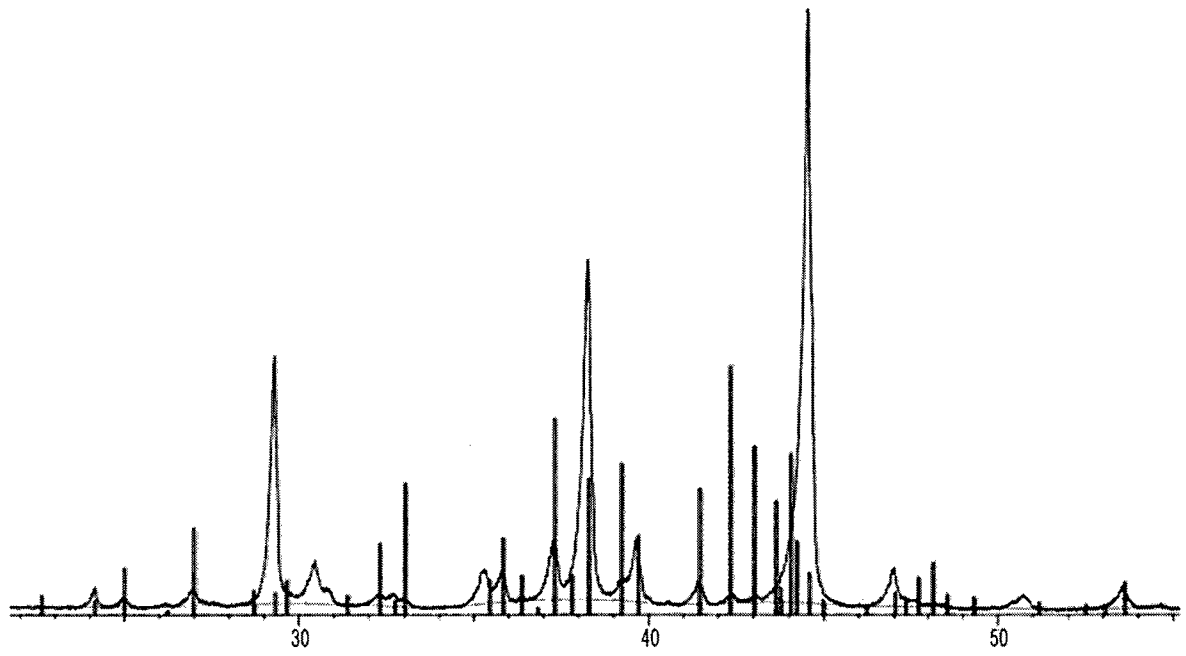
【도 10】



【도 11】



【도 12】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/014849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F 41/02(2006.01)i, H01F 1/057(2006.01)i, H01F 1/08(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)

H01F 41/02; B22F 1/00; C22C 33/02; H01F 1/053; H01F 1/057; H01F 1/08

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: reduction, diffusion, sintering, magnet, rare earth, hydride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 04-221805 A (TDK CORP.) 12 August 1992 See paragraphs [0026]-[0035], [0045], [0055]-[0056], [0062]-[0073]; and claim 1.	11
Y		1-10
Y	JP 2016-082176 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 16 May 2016 See paragraphs [0043], [0048]; and claims 1-3.	1-10
Y	JP 2000-223306 A (HITACHI METALS LTD.) 11 August 2000 See paragraphs [0008]-[0011]; and claims 1-2.	9
A	KR 10-2012-0116116 A (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION SUNMOON UNIVERSITY) 22 October 2012 See paragraphs [0023]-[0032]; and figures 1-3.	1-11
A	KR 10-2017-0034024 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 28 March 2017 See paragraphs [0030]-[0035]; claims 1-2; and figure 1.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 MARCH 2019 (11.03.2019)

Date of mailing of the international search report

11 MARCH 2019 (11.03.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/014849

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 04-221805 A	12/08/1992	NONE	
JP 2016-082176 A	16/05/2016	NONE	
JP 2000-223306 A	11/08/2000	CN 1261717 A EP 1005050 A2 EP 1005050 A3 US 2002-0144754 A1 US 6447621 B1	02/08/2000 31/05/2000 08/11/2000 10/10/2002 10/09/2002
KR 10-2012-0116116 A	22/10/2012	KR 10-1252064 B1	12/04/2013
KR 10-2017-0034024 A	28/03/2017	KR 10-1734298 B1	24/05/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01F 41/02(2006.01)i, H01F 1/057(2006.01)i, H01F 1/08(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01F 41/02; B22F 1/00; C22C 33/02; H01F 1/053; H01F 1/057; H01F 1/08 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 환원, 확산, 소결, 자석, 희토류, 수소화물		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 04-221805 A (TDK CORP.) 1992.08.12 단락 [0026]-[0035], [0045], [0055]-[0056], [0062]-[0073]; 및 청구항 1 참조.	11
Y		1-10
Y	JP 2016-082176 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2016.05.16 단락 [0043], [0048]; 및 청구항 1-3 참조.	1-10
Y	JP 2000-223306 A (HITACHI METALS LTD.) 2000.08.11 단락 [0008]-[0011]; 및 청구항 1-2 참조.	9
A	KR 10-2012-0116116 A (선문대학교 산학협력단) 2012.10.22 단락 [0023]-[0032]; 및 도면 1-3 참조.	1-11
A	KR 10-2017-0034024 A (한국기계연구원) 2017.03.28 단락 [0030]-[0035]; 청구항 1-2; 및 도면 1 참조.	1-11
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2019년 03월 11일 (11.03.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 03월 11일 (11.03.2019)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 장기정 전화번호 +82-42-481-8364	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 04-221805 A	1992/08/12	없음	
JP 2016-082176 A	2016/05/16	없음	
JP 2000-223306 A	2000/08/11	CN 1261717 A EP 1005050 A2 EP 1005050 A3 US 2002-0144754 A1 US 6447621 B1	2000/08/02 2000/05/31 2000/11/08 2002/10/10 2002/09/10
KR 10-2012-0116116 A	2012/10/22	KR 10-1252064 B1	2013/04/12
KR 10-2017-0034024 A	2017/03/28	KR 10-1734298 B1	2017/05/24