

(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
2009年10月22日(22.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/128458 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 41/02 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) H01F 1/053 (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
B22F 3/22 (2006.01) H02K 15/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/057530
- (22) 国際出願日: 2009年4月14日(14.04.2009)
- (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 2008-105759 2008年4月15日(15.04.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人(米国についてのみ): 尾関 出光(OZEKI, Izumi). 久米 克也(KUME, Katsuya). 中山 純一(NAKAYAMA, Junichi). 福田 佑紀(FUKUDA,

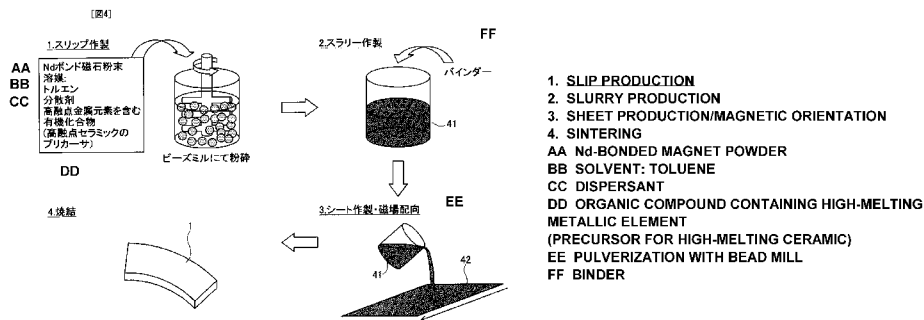
Yuuki). 星野 利信(HOSHINO, Toshinobu). 堀尾 友和(HORIO, Tomokazu).

- (74) 代理人: 橋本 公秀, 外(HASHIMOTO, Kimihide et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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 (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

[続葉有]

(54) Title: PERMANENT MAGNET AND PROCESS FOR PRODUCING PERMANENT MAGNET

(54) 発明の名称: 永久磁石及び永久磁石の製造方法



(57) Abstract: A permanent magnet produced through: a step in which an organic compound containing a high-melting metallic element or a precursor for a high-melting ceramic is wet-pulverized in a solvent together with a raw magnet material to pulverize the raw magnet material into fine particles having a particle diameter of 3 μm or smaller and to coat the surface of the pulverized raw magnet material with the organic compound containing a high-melting metallic element or precursor for a high-melting ceramic; a step in which a resin binder is added to the raw magnet material coated with the organic compound containing a high-melting metallic element or precursor for a high-melting ceramic; a step in which the raw magnet material and the resin binder are kneaded together to produce a slurry; a step in which the slurry is formed into a sheet to produce a green sheet; and a step in which the green sheet is sintered.

(57) 要約: 本発明は、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを磁石原料と共に溶媒中で湿式粉碎し、前記磁石原料を粒径が3 μm以下の微粒子に粉碎するとともに前記粉碎された磁石原料の表面に前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを被覆する工程と、前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが被覆された磁石原料に樹脂バインダーを添加する工程と、前記磁石原料と前記樹脂バインダーとを混練することによりスラリーを生成する工程と、前記スラリーをシート状に成形し、グリーンシートを作製する工程と、前記グリーンシートを焼結する工程と、により製造される永久磁石に関する。

WO 2009/128458 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, 添付公開書類:
TG).

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：永久磁石及び永久磁石の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、永久磁石及び永久磁石の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ハイブリッドカーやハードディスクドライブ等に使用される永久磁石モータでは、小型軽量化、高出力化、高効率化が要求されている。特に、特許文献1（特開2006-286819号公報）に示すようなハードディスクドライブのヘッド駆動に用いられるボイスコイルモータ（以下、VCMと略す）では、近年のハードディスクドライブの小型化要求に伴って、更なる小型化且つ薄型化が要求されている。

そして、上記VCMにおいて小型化、薄型化を実現するに当たって、VCMに埋設される永久磁石について、薄膜化と更なる磁気特性の向上が求められている。尚、永久磁石としてはフェライト磁石、Sm-Co系磁石、Nd-Fe-B系磁石、 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 系磁石等があるが、特に保磁力の高いNd-Fe-B系磁石が永久磁石モータ用の永久磁石として用いられる。

[0003] ここで、永久磁石モータに用いられる永久磁石の製造方法としては、一般的に粉末焼結法が用いられる。ここで、粉末焼結法は、図5に示すように先ず原材料をジェットミル（乾式粉碎）により粉碎した磁石粉末を製造する。その後、その磁石粉末を型に入れて、外部から磁場を印加しながら所望の形状にプレス成形する。そして、所望形状に成形された固形状の磁石粉末を所定温度（例えばNd-Fe-B系磁石では1100℃）で焼結することにより製造する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-286819号公報（第2頁、第3頁、図4）

特許文献2：特開2004-250781号公報（第10～12頁、図2）

発明の概要

- [0005] しかしながら、上記した粉末焼結法により永久磁石を製造することとすると、以下の問題点があった。即ち、粉末焼結法では磁場配向させる為にプレス成形した磁石粉末に一定の空隙率を確保する必要がある。そして、一定の空隙率を有する磁石粉末を焼結すると、焼結の際に生じる収縮を均一に行わせることが難しく、焼結後に反りや凹みなどの変形が生じる。また、磁石粉末のプレス時に圧力むらが生じることから、焼結後の磁石の疎密ができて磁石表面に歪みが発生する。従って、従来では予め磁石表面に歪みができることを想定し、所望する形状より大きめのサイズで磁石粉末を圧縮成形する必要があった。そして、焼結後にダイヤモンド切削研磨作業を行い、所望の形状へと修正する加工を行っていた。その結果、製造工程が増加するとともに、製造される永久磁石の品質が低下する虞もあった。
- [0006] また、上記したように特にVCMで用いられる永久磁石では、薄膜化（例えば厚さ1mm以下）が要求されている。そして、薄膜化された磁石は、厚みのある磁石と比較して、表面を加工した場合に生じる表面の加工劣化層の比率が大きい。従って、上記した粉末焼結法により薄膜状の永久磁石を製造することとすると、磁気特性が更に低下する問題も生じていた。
- [0007] 一方、永久磁石の磁気特性は、磁石の磁気特性が単磁区微粒子理論により導かれるために、焼結体の結晶粒径を微細にすれば磁気性能が基本的に向上することが知られている。一般的には、焼結体の結晶粒径を3 μ m以下とすれば、磁気性能を十分に向上させることが可能となる。
- [0008] ここで、焼結体の結晶粒径を微細にするためには、焼結前の磁石原料の粒径も微細にする必要がある。しかし、3 μ m以下の粒径に微粉碎された磁石原料を成形し、焼結したとしても、焼結する際に磁石粒子の粒成長が発生するので、焼結後の焼結体の結晶粒径を3 μ m以下とすることができなかつた。
- [0009] そこで、磁石粒子の粒成長を抑える材料（以下、粒成長抑制剤という）を焼結前の磁石原料に添加する方法が考えられる。この方法によれば、焼結前

の磁石粒子の表面を、例えば焼結温度より高い融点を備える金属化合物等の粒成長抑制剤で被覆することによって、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑えることが可能となる。例えば、特許文献2では燐(P)を粒成長抑制剤として磁石粉末に添加している。しかし、前記特許文献2のように予め粒成長抑制剤を予め磁石原料のインゴット内に含有させることによって磁石粉末に添加することとすると、焼結後において粒成長抑制剤は磁石粒子の表面に位置せず、磁石粒子内に拡散する。その結果、焼結時における粒成長の抑制を十分に図ることができず、また、磁石の残留磁化が低下する原因にもなっていた。

[0010] 本発明は前記従来における問題点を解消するためになされたものであり、グリーンシート化することにより焼結による収縮が均一となるので、焼結後の反りや凹みなどの変形が生じず、また、プレス時の圧力むらが無くなることから、焼結後の修正加工をする必要がなく、製造工程を簡略化することができるとともに、磁石原料の表面に高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを被覆することによって、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができるので、焼結体の結晶粒径を $3\mu\text{m}$ 以下とし、磁気性能を向上させることが可能な永久磁石及び永久磁石の製造方法を提供することを目的とする。

[0011] すなわち、本発明は、以下の(1)～(5)に関する。

(1) 高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを磁石原料と共に溶媒中で湿式粉碎し、前記磁石原料を粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の微粒子に粉碎するとともに前記粉碎された磁石原料の表面に前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを被覆する工程と、

前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが被覆された磁石原料に樹脂バインダーを添加する工程と、

前記磁石原料と前記樹脂バインダーとを混練することによりスラリーを生成する工程と、

前記スラリーをシート状に成形し、グリーンシートを作製する工程と、
前記グリーンシートを焼結する工程と、により製造される永久磁石。

尚、「高融点金属元素を含む有機化合物」とは、炭素、窒素、酸素、硫黄、
燐など、通常有機化合物が有する原子を介して、イオン結合、及び又は、
共有結合、及び又は、配位結合を形成した高融点金属原子、又は高融点金属
イオンを含む化合物をいう。

(2) 磁石原料を粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子に粉砕する工程と、

高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを前
記粉砕された磁石原料と共に溶媒中で湿式混合し、前記粉砕された磁石原料
の表面に前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリ
カーサを被覆する工程と、

前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサ
が被覆された磁石原料に樹脂バインダーを添加する工程と、

前記磁石原料と前記樹脂バインダーとを混練することによりスラリーを生
成する工程と、

前記スラリーをシート状に成形し、グリーンシートを作製する工程と、
前記グリーンシートを焼結する工程と、により製造される永久磁石。

(3) 前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカ
ーサが、焼結後に前記磁石原料の粒界に偏在している(1)又は(2)に記
載の永久磁石。

(4) 高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサ
を磁石原料と共に溶媒中で湿式粉砕し、前記磁石原料を粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以下の
微粒子に粉砕するとともに前記粉砕された磁石原料の表面に前記高融点金属
元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを被覆する工程と
、

前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサ
が被覆された磁石原料に樹脂バインダーを添加する工程と、

前記磁石原料と前記樹脂バインダーとを混練することによりスラリーを生

成する工程と、

前記スラリーをシート状に成形し、グリーンシートを作製する工程と、

前記グリーンシートを焼結する工程と、を含む永久磁石の製造方法。

(5) 磁石原料を粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子に粉砕する工程と、

高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを前記粉砕された磁石原料と共に溶媒中で湿式混合し、前記粉砕された磁石原料の表面に前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを被覆する工程と、

前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが被覆された磁石原料に樹脂バインダーを添加する工程と、

前記磁石原料と前記樹脂バインダーとを混練することによりスラリーを生成する工程と、

前記スラリーをシート状に成形し、グリーンシートを作製する工程と、

前記グリーンシートを焼結する工程と、を含む永久磁石の製造方法。

[0012] 前記(1)の構成を有する永久磁石によれば、磁石原料と樹脂バインダーとを混合、成形したグリーンシートを焼結した磁石により永久磁石を構成するので、焼結による収縮が均一となることにより焼結後の反りや凹みなどの変形が生じず、また、プレス時の圧力むらが無くなることから、従来行っていた焼結後の修正加工をする必要がなく、製造工程を簡略化することができる。それにより、高い寸法精度で永久磁石を成形可能となる。また、永久磁石を薄膜化した場合であっても、表面の加工劣化層により磁気特性が低下することがない。

また、湿式混合を行うことにより、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが粉砕された磁石粒子の表面に被覆するので、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができる。従って、焼結体の結晶粒径を $3\ \mu\text{m}$ 以下とし、磁気性能を向上させることが可能となる。

[0013] また、前記(2)に記載の永久磁石によれば、磁石原料と樹脂バインダーとを混合、成形したグリーンシートを焼結した磁石により永久磁石を構成す

るので、焼結による収縮が均一となることにより焼結後の反りや凹みなどの変形が生じず、また、プレス時の圧力むらが無くなることから、従来行っていた焼結後の修正加工をする必要がなく、製造工程を簡略化することができる。それにより、高い寸法精度で永久磁石を成形可能となる。また、永久磁石を薄膜化した場合であっても、表面の加工劣化層により磁気特性が低下することがない。

また、湿式混合を行うことにより、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが粉碎された磁石粒子の表面に被覆するので、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができる。従って、焼結体の結晶粒径を $3\mu\text{m}$ 以下とし、磁気性能を向上させることが可能となる。

[0014] また、前記（3）に記載の永久磁石によれば、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが、焼結後に磁石原料の粒界に偏在するので、磁石の残留磁化を低下させることなく焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができる。

[0015] また、前記（4）に記載の永久磁石の製造方法によれば、磁石原料と樹脂バインダーとを混合、成形したグリーンシートを焼結することにより永久磁石を製造するので、焼結による収縮が均一となることにより焼結後の反りや凹みなどの変形が生じず、また、プレス時の圧力むらが無くなることから、従来行っていた焼結後の修正加工をする必要がなく、製造工程を簡略化することができる。それにより、高い寸法精度で永久磁石を成形可能となる。また、永久磁石を薄膜化した場合であっても、表面の加工劣化層により磁気特性が低下することがない。

また、湿式混合を行うことにより、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが粉碎された磁石粒子の表面に被覆するので、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができる。従って、焼結体の結晶粒径を $3\mu\text{m}$ 以下とし、磁気性能を向上させた永久磁石を製造することが可能となる。

[0016] また、前記（5）に記載の永久磁石の製造方法によれば、磁石原料と樹脂

バインダーとを混合、成形したグリーンシートを焼結することにより永久磁石を製造するので、焼結による収縮が均一となることにより焼結後の反りや凹みなどの変形が生じず、また、プレス時の圧力むらが無くなることから、従来行っていた焼結後の修正加工をする必要がなく、製造工程を簡略化することができる。それにより、高い寸法精度で永久磁石を成形可能となる。また、永久磁石を薄膜化した場合であっても、表面の加工劣化層により磁気特性が低下することがない。

また、湿式混合を行うことにより、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが粉碎された磁石粒子の表面に被覆するので、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができる。従って、焼結体の結晶粒径を $3\ \mu\text{m}$ 以下とし、磁気性能を向上させた永久磁石を製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本実施形態に係る永久磁石を示した全体図である。
[図2]永久磁石を構成するNd磁石粒子を拡大して示した図である。
[図3]強磁性体の磁区構造を示した模式図である。
[図4]本実施形態に係る永久磁石の製造工程を示した説明図である。
[図5]従来の永久磁石の製造工程を示した説明図である。

発明を実施するための形態

- [0018] 以下、本発明に係る永久磁石及び永久磁石の製造方法について具体化した一実施形態について以下に図面を参照しつつ詳細に説明する。

- [0019] [永久磁石の構成]

先ず、図1～図3を用いて永久磁石1の構成について説明する。尚、本実施形態では特にVCMに埋設される永久磁石1を例に挙げて説明する。

本実施形態に係る永久磁石1はNd-F e-B系磁石である。また、永久磁石1の焼結時における粒成長を抑制する為の高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが添加されている。尚、各成分の含有量はNd：27～30wt%、高融点金属元素を含む有機化合物に含まれ

る金属成分（又は高融点セラミックのプリカーサに含まれるセラミック成分）：0.01～8wt%、B：1～2wt%、Fe（電解鉄）：60～70wt%とする。また、永久磁石1は、図1に示すように扇形で且つ薄膜状の磁石から構成される。図1は本実施形態に係る永久磁石1を示した全体図である。

[0020] ここで、永久磁石1は0.1mm～2mmの厚さ（図1では2mm）を備えた薄膜状の永久磁石である。そして、後述のようにスラリー状態としたNd磁石粉末から成形されたグリーンシートを焼結することによって作製される。

[0021] また、本実施形態に係る永久磁石1は、図2に示すように永久磁石1を構成するNd磁石粒子35の表面に、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサの層36（以下、粒成長抑制層36という）がコーティングされている。また、Nd磁石粒子35の粒径は3 μ m以下である。図2は永久磁石1を構成するNd磁石粒子を拡大して示した図である。

[0022] そして、Nd磁石粒子35の表面にコーティングされた粒成長抑制層36は、焼結時におけるNd磁石粒子35の粒成長を抑制する。以下に、粒成長抑制層36による永久磁石1の粒成長抑制の機構について図3を用いて説明する。図3は強磁性体の磁区構造を示した模式図である。

[0023] 一般的に、結晶と別の結晶との間に残された不連続な境界面である粒界は過剰なエネルギーをもつため、高温ではエネルギーを低下させようとする粒界移動が起こる。従って、高温（例えばNd-Fe-B系磁石では1100℃～1150℃）で磁石原料の焼結を行うと、小さな磁石粒子は収縮して消失し、残った磁石粒子の平均粒径が増加する所謂粒成長が発生する。

[0024] ここで、本実施形態では後述のように磁石粉末を湿式粉砕により微粉砕する際に、微量（例えば、磁石粉末に対して有機化合物に含まれる金属又はセラミック成分が0.01～8wt%となる量）の高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサや分散剤を添加する。それにより、その後において高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックの

プリカーサを添加した磁石粉末を焼結する際に、湿式分散によりNd磁石粒子35の粒子表面に高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが均一付着され、図2に示す粒成長抑制層36を形成する。更に、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサの融点は、磁石原料の焼結温度（例えばNd-Fe-B系磁石では1100℃～1150℃）より遥かに高温である為、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが焼結時においてNd磁石粒子35内に拡散浸透（固溶化）することを防止できる。

その結果、図3に示すように磁石粒子の界面に高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが偏在化される。そして、この偏在化された高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサにより、高温時に発生する粒界の移動が妨げられ、粒成長を抑制することができる。

[0025] 一方、永久磁石の磁気特性は、磁石の磁気特性が単磁区微粒子理論により導かれるために、焼結体の結晶粒径を微細にすれば磁気性能が基本的に向上することが知られている。一般的には、焼結体の結晶粒径を3 μ m以下とすれば、磁気性能を十分に向上させることが可能となる。ここで、本実施形態では前記したように粒成長抑制層36により焼結時のNd磁石粒子35の粒成長を抑制することができるので、焼結前の磁石原料の粒径を3 μ m以下とすれば、焼結後の永久磁石1のNd磁石粒子35の粒径も3 μ m以下とすることができる。

また、本実施形態では湿式成形により成形された磁石粉末を適切な焼成条件で焼成すれば、前記したように高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが磁石粒子35内へと拡散浸透（固溶化）することを防止できる。ここで、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが磁石粒子35内へと拡散浸透すると、その磁石の残留磁化（磁場の強さを0にしたときの磁化）が低下することが知られている。従って、本実施形態では、永久磁石1の残留磁化が低下することを防止でき

る。

尚、粒成長抑制層 36 は高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサのみから構成される層である必要はなく、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサと Nd との混合体からなる層であっても良い。その場合には、Nd 化合物を添加することによって、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサと Nd 化合物との混合体からなる層を形成する。その結果、Nd 磁石粉末の焼結時の液相焼結を助長することができる。尚、添加する Nd 化合物としては、酢酸ネオジム水和物、ネオジム (III) アセチルアセトナート三水和物、2-エチルヘキサン酸ネオジム (III)、ネオジム (III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート二水和物、ネオジムイソプロポキシド、リン酸ネオジニウム (III) n 水和物、ネオジムトリフルオロアセチルアセトナート、トリフルオロメタンスルホン酸ネオジム等が望ましい。

[0026] [永久磁石の製造方法]

次に、本実施形態に係る永久磁石 1 の製造方法について図 4 を用いて説明する。図 4 は本実施形態に係る永久磁石 1 の製造工程を示した説明図である。

[0027] 先ず、wt % で Nd 27 ~ 30 % - Fe 60 ~ 70 % - B 1 ~ 2 % からなる、インゴットを製造する。その後、インゴットをスタンプミルやクラッシャー等によって 200 μ m 程度の大きさに粗粉碎する。

[0028] 次いで、粗粉碎した磁石粉末をビーズミルによる湿式法で 3 μ m 以下の平均粒径に微粉碎するとともに溶液中に磁石粉末を分散させ、スリップを作製する。尚、湿式粉碎は磁石粉末 5 kg に対してトルエン 4 kg を溶媒として用い、更に分散剤としてリン酸エステル系分散剤 0.05 kg を添加する。また、湿式粉碎中に磁石粉末に対して、含まれる金属成分が 0.01 ~ 8 wt % となる高融点金属元素を含む有機化合物、又は磁石粉末に対して、含まれるセラミック成分が 0.01 ~ 8 wt % となる高融点セラミックのプリカーサを添加する。それにより、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点

セラミックのプリカーサを磁石粉末と共に溶媒中で分散させる。尚、詳細な分散条件は以下の通りである。

- ・分散装置：ビーズミル
- ・分散メディア：ジルコニアビーズ

[0029] ここで、添加される高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサとしては、Ta, Mo, W, Nbの有機化合物、BN, AlNのプリカーサが用いられ、より具体的には、タンタル(V)エトキシド、タンタル(V)メトキシド、タンタル(V)テトラエトキシアセチルアセトナート、タンタル(V)(テトラエトキシ)[BREW]、タンタル(V)トリフルオロエトキシド、タンタル(V)2,2,2-トリフルオロエトキシド、タンタルトリス(ジエチルアミド)-*t*-ブチルイミド、タングステン(VI)エトキシド、ヘキサカルボニルタングステン、12タングスト(VI)りん酸 n 水和物、タングストけい酸 n 水和物、12タングスト(VI)けい酸26水、ニオブ n -ブトキシド、塩化ニオブ(IV)テトラヒドロフラン錯体、ニオブ(V)エトキシド、2-エチルヘキサン酸ニオブ(IV)、ニオブフェノキシド、酢酸モリブデン(II)ダイマー、ビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI)ジオキシド、ビス(2,2,6,6-テトラメチルー3,5ヘプタンジオナト)二酸化モリブデン(VI)、2-エチルヘキサン酸モリブデン、ヘキサカルボニルモリブデン、12モリブド(VI)りん酸 n 水和物、ビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI)ジオキサイド、12モリブドけい酸 n 水和物等の内、スラリーの溶媒に可溶なものを適宜選択して用いる。

また、溶媒に非可溶でも、微粒子に粉砕した高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを湿式分散時に添加し、均一分散する事でNd磁石粒子表面に均一付着させることが可能となる。

[0030] また、粉砕に用いる溶媒としては、特に制限はなく、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノールなどのアルコール類、ペンタン、ヘキサンなどの低級炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなど芳香族類、ケトン

類、それらの混合物等が使用できるが、特にイソプロピルアルコール等が好ましい。

[0031] 磁石粉末の分散後、樹脂バインダーを作製したスリップ中に添加混合する。続いて、磁石粉末と樹脂バインダーを混練し、スラリー41を生成する。尚、樹脂バインダーとして用いる材料は、特に限定されることはなく、各種熱可塑性樹脂単体または混合物、あるいは各種熱硬化性樹脂単体あるいは混合物であり、それぞれの物性、性状等も所望の特性が得られる範囲のものであれば良い。例えば、メタクリル樹脂がある。

[0032] 続いて、生成したスラリー41からグリーンシート42を形成する。グリーンシート42の形成する方法としては、例えば、生成したスラリー41を適宜な方式で必要に応じセパレータ等の支持基材上に塗工して乾燥させる方法などにより行うことができる。尚、塗工方式は、ドクターブレード法等の層厚制御性に優れる方式が好ましい。また、消泡剤を併用するなどして展開層中に気泡が残らないよう十分に脱泡処理することが好ましい。尚、詳細な塗工条件は以下の通りである。

- ・塗工方式：ドクターブレード
- ・ギャップ：1 mm
- ・支持基材：シリコーン処理ポリエステルフィルム
- ・乾燥条件：90℃×10分の後、130℃×30分

[0033] また、支持基材に塗工したグリーンシート42には、搬送方向に対して交差する方向にパルス磁場をかける。それによって、所望の方向に磁場を配向させる。尚、磁場を配向させる方向は、グリーンシート42から成形される永久磁石1に求められる磁場方向を考慮して決定する必要がある。

[0034] 次に、スラリー41から形成したグリーンシート42を所望の製品形状（例えば、本実施形態では図1に示す扇形状）に分割する。その後、1100～1150℃で約1時間焼結する。尚、焼結は、Ar又は真空雰囲気下で行われる。そして、焼結の結果、シート状磁石からなる永久磁石1が製造される。

[0035] 以上説明したように、本実施形態に係る永久磁石 1 及び永久磁石 1 の製造方法では、w t %でNd 27 ~ 30 % - Fe 60 ~ 70 % - B 1 ~ 2 %からなる磁石原料を粒径が3 μ m以下の微粉末に湿式粉碎するとともに、湿式粉碎中に磁石粉末に対して含まれる金属成分が0.01 ~ 8 w t %となる高融点金属元素を含む有機化合物、又は磁石粉末に対して含まれるセラミック成分が0.01 ~ 8 w t %となる高融点セラミックのプリカーサや分散剤を添加することにより、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを磁石原料と共に溶媒中で分散させる。その後溶媒中に樹脂バインダーを添加し、磁石粉末と樹脂バインダーとを混練することによりスラリー 41 を生成する。そして、生成したスラリーをシート状に成形したグリーンシート 42 を焼結することにより永久磁石 1 を製造するので、焼結による収縮が均一となることにより焼結後の反りや凹みなどの変形が生じず、また、プレス時の圧力むらが無くなることから、従来行っていた焼結後の修正加工をする必要がなく、製造工程を簡略化することができる。それにより、高い寸法精度で永久磁石 1 を成形可能となる。また、薄膜化した永久磁石 1 を製造する場合であっても、表面の加工劣化層により永久磁石 1 の磁気特性が低下することがない。

また、溶媒中で磁石粉末と共に湿式混合された高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが、粉碎された磁石粒子の表面に被覆することによって、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができる。従って、焼結体の結晶粒径を3 μ m以下とし、永久磁石の磁気性能を向上させることが可能となる。

また、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが、焼結後に磁石原料の粒界に偏在するので、磁石の残留磁化を低下させることなく焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができる。

[0036] 尚、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改良、変形が可能であることは勿論である。

例えば、本実施形態では磁石粉末や高融点金属元素を含む有機化合物又は

高融点セラミックのプリカーサを溶媒中に分散させる方法として、図4に示すように粗粉碎した磁石粉末を、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサとともに溶媒中で湿式粉碎することにより溶媒中で分散させているが、以下の方法により行うことも可能である。

(1) 先ず、粗粉碎した磁石粉末をボールミルやジェットミル等を用いて乾式粉碎により平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以下の磁石粉末に微粉碎する。

(2) 次に、微粉碎した磁石粉末を溶媒に添加し、溶媒中に均一に分散させる。その際、分散剤や高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサについても溶媒中に添加する。

(3) 溶媒中に分散された磁石粉末と樹脂バインダーを混練し、スラリー41を生成する。

以降は、本実施形態と同様の処理を行うことにより、本実施形態と同様の構成を備えた永久磁石を製造することが可能となる。

[0037] また、本実施形態ではVCMに埋設される永久磁石を例に挙げて説明しているが、携帯電話機に搭載される振動モータ、ハイブリッドカーに搭載される駆動モータ、ハードディスクドライブのディスクを回転させるスピンドルモータ等の永久磁石モータに埋設される永久磁石に対して適用することも当然に可能である。

[0038] また、磁石粉末の粉碎条件、混練条件、焼結条件などは上記実施例に記載した条件に限られるものではない。

[0039] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2008年4月15日付けで出願された日本特許出願（特願2008-105759）に基づいており、その全体が引用により援用される。

また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0040] 本発明の永久磁石によれば、前記構成するので、焼結による収縮が均一となることにより焼結後の反りや凹みなどの変形が生じず、また、プレス時の圧力むらが無くなることから、従来行っていた焼結後の修正加工をする必要がなく、製造工程を簡略化することができる。それにより、高い寸法精度で永久磁石を成形可能となる。また、永久磁石を薄膜化した場合であっても、表面の加工劣化層により磁気特性が低下することがない。また、湿式混合を行うことにより、高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが粉碎された磁石粒子の表面に被覆するので、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができる。従って、焼結体の結晶粒径を $3\ \mu\text{m}$ 以下とし、磁気性能を向上させることが可能となる。

符号の説明

[0041]	1	永久磁石
	3 5	N d 磁石粒子
	3 6	粒成長抑制層
	4 1	スラリー
	4 2	グリーンシート

請求の範囲

- [請求項1] 高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを磁石原料と共に溶媒中で湿式粉碎し、前記磁石原料を粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子に粉碎するとともに前記粉碎された磁石原料の表面に前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを被覆する工程と、
- 前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが被覆された磁石原料に樹脂バインダーを添加する工程と、
- 前記磁石原料と前記樹脂バインダーとを混練することによりスラリーを生成する工程と、
- 前記スラリーをシート状に成形し、グリーンシートを作製する工程と、
- 前記グリーンシートを焼結する工程と、により製造される永久磁石。
- [請求項2] 磁石原料を粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子に粉碎する工程と、
- 高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを前記粉碎された磁石原料と共に溶媒中で湿式混合し、前記粉碎された磁石原料の表面に前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを被覆する工程と、
- 前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが被覆された磁石原料に樹脂バインダーを添加する工程と、
- 前記磁石原料と前記樹脂バインダーとを混練することによりスラリーを生成する工程と、
- 前記スラリーをシート状に成形し、グリーンシートを作製する工程と、
- 前記グリーンシートを焼結する工程と、により製造される永久磁石。
- [請求項3] 前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリ

カーサが、焼結後に前記磁石原料の粒界に偏在している請求項 1 又は請求項 2 に記載の永久磁石。

[請求項4]

高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを磁石原料と共に溶媒中で湿式粉碎し、前記磁石原料を粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下の微粒子に粉碎するとともに前記粉碎された磁石原料の表面に前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを被覆する工程と、

前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが被覆された磁石原料に樹脂バインダーを添加する工程と、

前記磁石原料と前記樹脂バインダーとを混練することによりスラリーを生成する工程と、

前記スラリーをシート状に成形し、グリーンシートを作製する工程と、

前記グリーンシートを焼結する工程と、を含む永久磁石の製造方法。

[請求項5]

磁石原料を粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下の微粒子に粉碎する工程と、

高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを前記粉碎された磁石原料と共に溶媒中で湿式混合し、前記粉碎された磁石原料の表面に前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサを被覆する工程と、

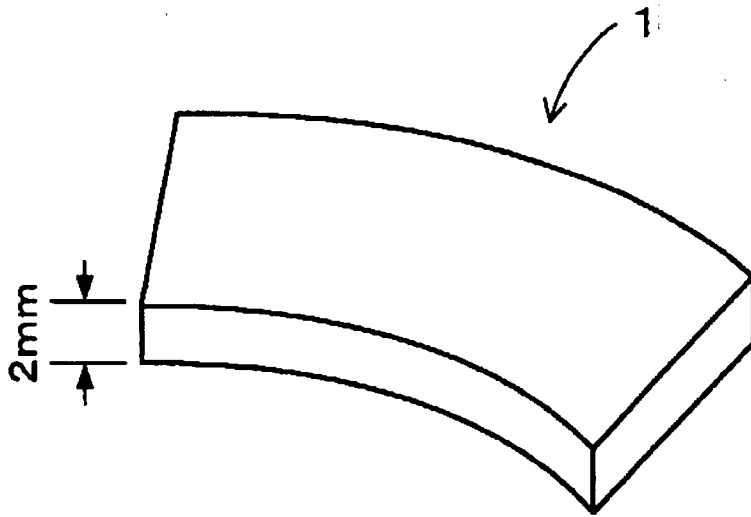
前記高融点金属元素を含む有機化合物又は高融点セラミックのプリカーサが被覆された磁石原料に樹脂バインダーを添加する工程と、

前記磁石原料と前記樹脂バインダーとを混練することによりスラリーを生成する工程と、

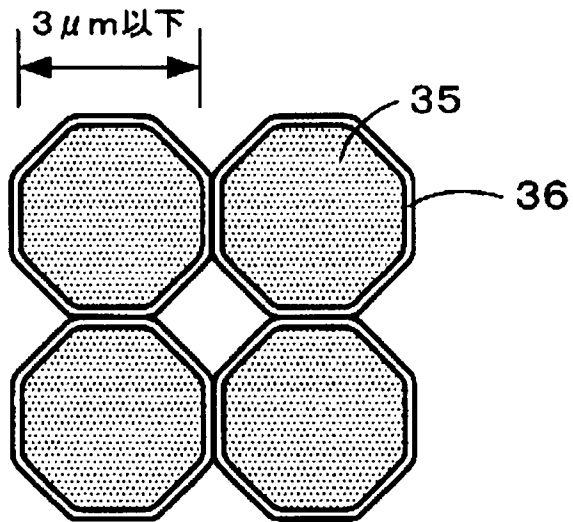
前記スラリーをシート状に成形し、グリーンシートを作製する工程と、

前記グリーンシートを焼結する工程と、を含む永久磁石の製造方法。

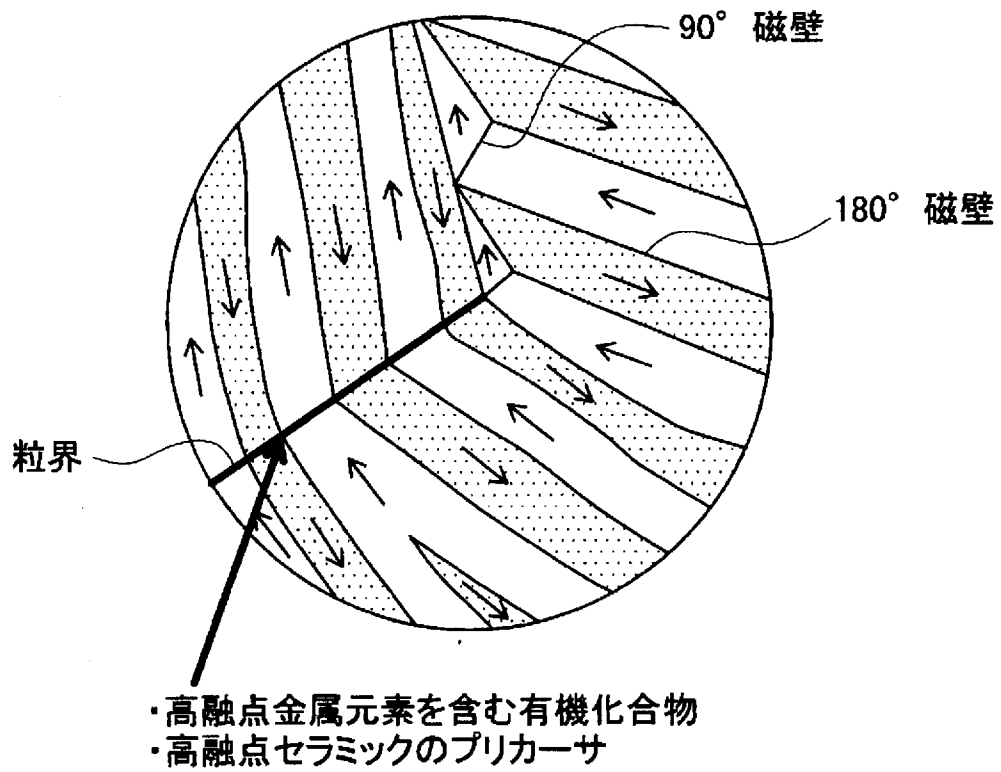
[図1]



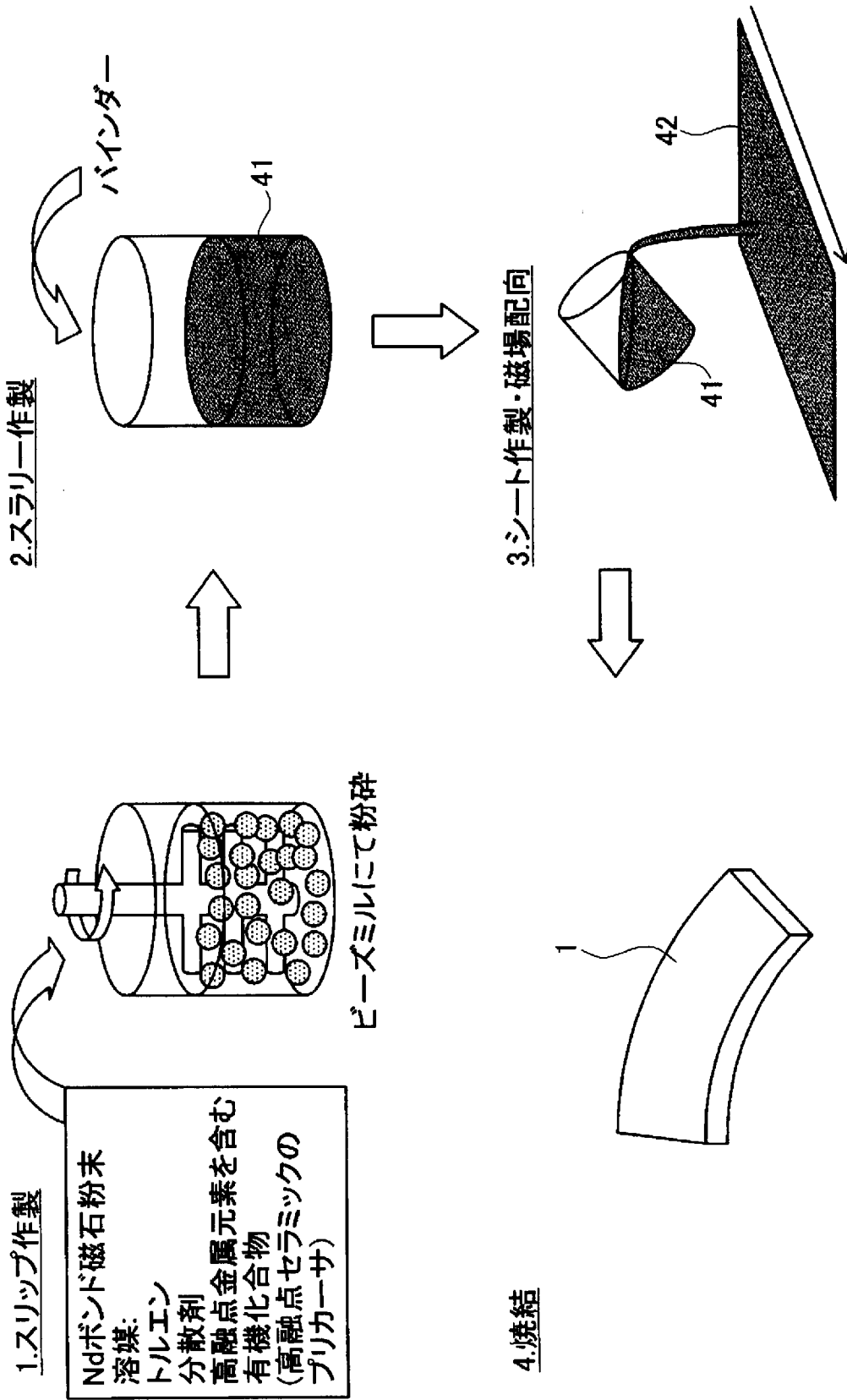
[図2]



[図3]

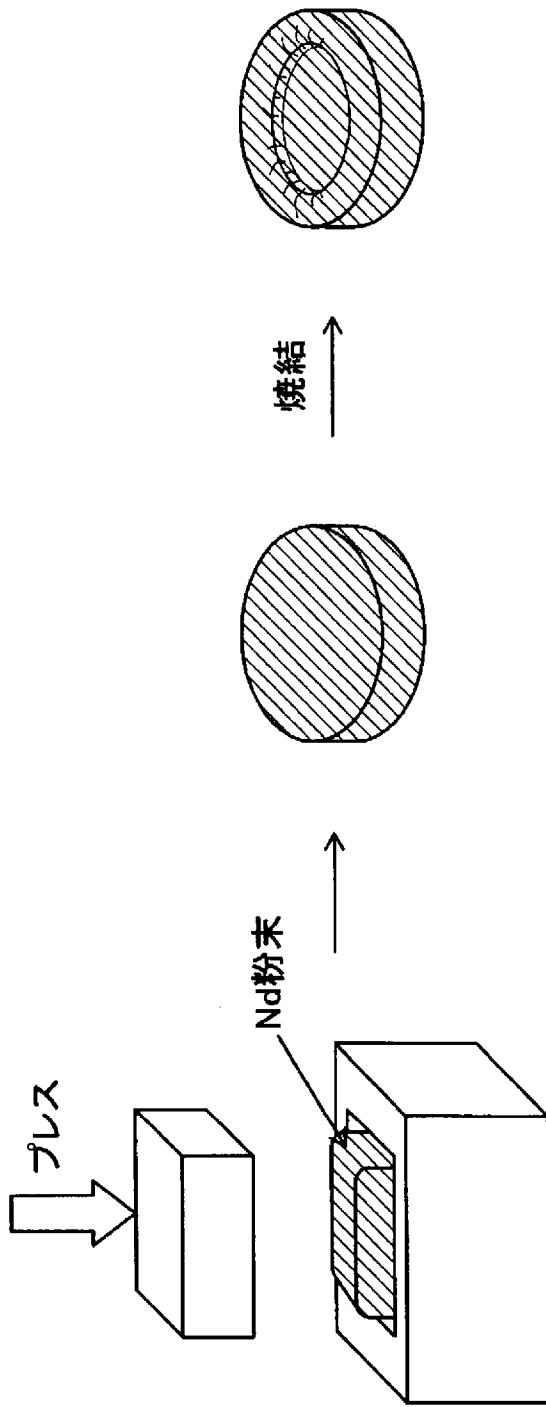


[図4]



[図5]

従来



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/057530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 H01F41/02(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/22(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, H02K15/03(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)
 H01F41/02, B22F1/02, B22F3/00, B22F3/22, C22C38/00, H01F1/053, H01F1/08, H02K15/03

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 1996-2009
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
Y	JP 3-14204 A (Industrial Technology Research Institute), 22 January, 1991 (22.01.91), Page 3, lower right column, line 8 to page 6, lower right column, line 10 (Family: none)	1, 3, 4
Y	JP 2002-164239 A (Hitachi Metals, Ltd.), 07 June, 2002 (07.06.02), Par. No. [0013] & US 2002/0054824 A1	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 July, 2009 (09.07.09)	Date of mailing of the international search report 21 July, 2009 (21.07.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/057530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-150303 A (Mitsubishi Steel Mfg. Co., Ltd.), 13 June, 1989 (13.06.89), Page 2, lower left column, line 15 to page 5, upper right column, line 13; Fig. 3 (Family: none)	1-5
Y	JP 11-307330 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 05 November, 1999 (05.11.99), Par. Nos. [0012] to [0036] & US 6361738 B1 & EP 991086 A1 & WO 1999/054892 A1	2,5
A	JP 62-284002 A (Tohoku Kinzoku Kogyo Ltd.), 09 December, 1987 (09.12.87), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 4-26104 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 29 January, 1992 (29.01.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F41/02(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/22(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, H02K15/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F41/02, B22F1/02, B22F3/00, B22F3/22, C22C38/00, H01F1/053, H01F1/08, H02K15/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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
Y	JP 3-14204 A (財団法人工業技術研究院) 1991. 01. 22, 第3頁右下欄第8行-第6頁右下欄第10行 (ファミリーなし)	1, 3, 4
Y	JP 2002-164239 A (日立金属株式会社) 2002. 06. 07, 段落【0013】 & US 2002/0054824 A1	1-5

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、一般的な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

09. 07. 2009

国際調査報告の発送日

21. 07. 2009

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	5 R	3854
山田 正文		
電話番号 03-3581-1101 内線		3565

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
Y	JP 1-150303 A (三菱製鋼株式会社) 1989. 06. 13, 第2頁左下欄第15行-第5頁右上欄第13行, 第3図 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 11-307330 A (住友特殊金属株式会社) 1999. 11. 05, 段落【0012】-【0036】 & US 6361738 B1 & EP 991086 A1 & WO 1999/054892 A1	2, 5
A	JP 62-284002 A (東北金属工業株式会社) 1987. 12. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 4-26104 A (株式会社いすゞセラミックス研究所) 1992. 01. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5