

(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
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/103546 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 41/02 (2006.01) B22F 3/24 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) H01F 1/057 (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080691
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 13 日(13.11.2013)
- (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 2012-280867 2012 年 12 月 25 日(25.12.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 芳賀 一昭(HAGA Kazuaki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 宮

本 典孝(MIYAMOTO Noritaka) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 庄司 哲也(SHOJI Tetsuya) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 佐久間 大祐(SAKUMA Daisuke) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

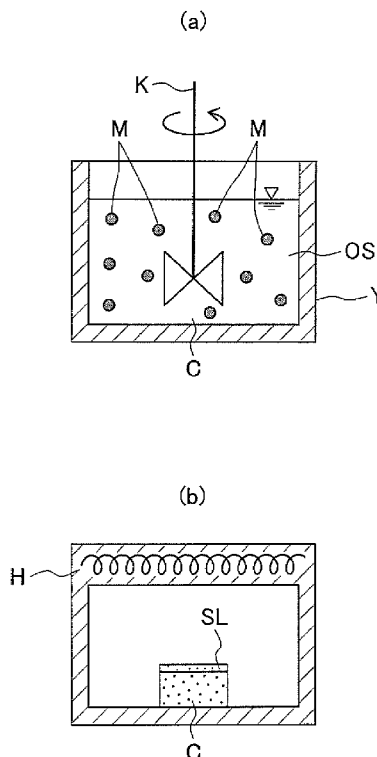
(74) 代理人: 平木 祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕 2 丁目 5 番 1 号 愛宕グリーンヒルズMORIタワー 3 2 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING RARE-EARTH MAGNET

(54) 発明の名称: 希土類磁石の製造方法



(57) Abstract: A process for producing a rare-earth magnet is provided in which, even when a powder of a modifying alloy is used in order to heighten the coercive force, the powder of a modifying alloy can be prevented from undergoing oxidation or hydroxylation and a melt of the powder can be made to effectively diffuse and penetrate. The process for producing a rare-earth magnet comprises: a step in which a magnetic powder (B) comprising a main phase (MP) based on RE-T-B (RE is at least one of Nd, Pr, and Y) and a grain boundary phase (BP) surrounding the main phase (MP) is subjected to hot pressing to produce a molded object (S), and the molded object (S) is subjected to hot plastic working to produce a rare-earth magnet precursor (C); and a step in which a modifying alloy powder (M) that comprises an RE-M alloy (M is a metallic element excluding the heavy rare-earth elements) and has an average particle diameter of 30 μm or larger is brought into contact with the surface of the rare-earth magnet precursor (C) and heated to allow a melt of the modifying alloy powder (M) to diffuse and penetrate into the rare-earth magnet precursor (C), thereby producing a rare-earth magnet (RM).

(57) 要約: 保磁力を高めるために改質合金粉末を使用する場合であっても、改質合金粉末を酸化反応や水酸化反応させることなくその融液を効果的に拡散浸透させることのできる希土類磁石の製造方法を提供する。RE-T-B系の主相MP(RE: Nd、Pr、Yの少なくとも一種)と、主相MPの周りにある粒界相BPからなる磁粉Bを使用し、熱間プレス加工をおこなって成形体Sを製造し、成形体Sに熱間塑性加工をおこなって希土類磁石前駆体Cを製造するステップ、RE-M合金(M:重希土類元素を含まない金属元素)からなり、平均粒径が30μm以上の改質合金粉末Mを希土類磁石前駆体Cの表面に接触させ、加熱して改質合金粉末Mの融液を希土類磁石前駆体内Cに拡散浸透させて希土類磁石RMを製造するステップからなる希土類磁石の製造方法である。



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：希土類磁石の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、希土類磁石の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ランタノイド等の希土類元素を用いた希土類磁石は永久磁石とも称され、その用途は、ハードディスクやMRIを構成するモータのほか、ハイブリッド車や電気自動車等の駆動用モータなどに用いられている。

[0003] この希土類磁石の磁石性能の指標として残留磁化（残留磁束密度）と保磁力を挙げることができるが、モータの小型化や高電流密度化による発熱量の増大に対し、使用される希土類磁石にも耐熱性に対する要求は一層高まっており、高温使用下で磁石の保磁力を如何に保持できるかが当該技術分野での重要な研究課題の一つとなっている。車両駆動用モータに多用される希土類磁石の一つであるNd-Fe-B系磁石を取り挙げると、結晶粒の微細化を図ることやNd量の多い組成合金を用いること、保磁力性能の高いDy、Tbといった重希土類元素を添加することなどによってその保磁力を増大させる試みがおこなわれている。

[0004] 希土類磁石としては、組織を構成する結晶粒（主相）のスケールが3～5 μ m程度の一般的な焼結磁石のほか、結晶粒を50nm～300nm程度のナノスケールに微細化したナノ結晶磁石がある。

[0005] 希土類磁石の製造方法の一例を概説すると、たとえばNd-Fe-B系の金属溶湯を急冷凝固して得られた急冷薄帯（急冷リボン）を所望サイズに粉砕して原料磁粉を製作し、この磁粉を加圧成形しながら成形体とし、この成形体に磁氣的異方性を付与するべく熱間塑性加工を施して希土類磁石前駆体（配向磁石）を製造し、この希土類磁石前駆体に対して保磁力を高める改質合金を様々な方法によって拡散浸透させて希土類磁石を製造する方法が一般に適用されている。

- [0006] 上記する改質合金に関し、従来は重希土類元素の中でもその使用量の多いDyやその合金を希土類磁石前駆体内に拡散浸透させる方法が一般的であった。しかしながら、Dyの埋蔵量は限られている。そのため、Dy量を減らしながら保磁力性能を保証するDyレス磁石や、Dyを一切使用せずに保磁力性能を保証するDyフリー磁石の開発が重要な開発課題の一つとなっている。
- [0007] そこで本発明者等は、特許文献1において、Dy等の重希土類元素を使用することなく、低融点の改質合金であるNdCu、NdAl等を加熱し、それらの融液内に熱間塑性加工後の成形体を浸漬し、改質合金の融液を拡散浸透させることで高保磁力の希土類磁石を製造する方法を開示している。
- [0008] 上記する特許文献1で開示の製造方法では、使用される改質合金が板状のものか、あるいは粉末状のものかまでの記載はない。実際に、改質合金の形状形態によって様々な課題が存在することが本発明者等によって特定されている。
- [0009] まず、板状の改質合金に関しては、その厚みが0.3mm以下の板状の改質合金を使用するのが融液の生成とその効果的な拡散浸透の観点から好ましい。この厚み程度の薄板の改質合金を製作する一般的な方法として圧延があるが、NdCu、NdAl等からなる改質合金は圧延すると割れが生じ易く、薄板としての製作が困難である。そこで、インゴットから切り出す方法が考えられるが、実際には製作しようとする改質合金板の厚みが切断砥石の厚みと同程度、場合によっては砥石よりも薄いために材料歩留まりが50%以下となり、製作コストが高騰することになる。したがって、薄板状の改質合金を製作するには、製作困難性や製作コスト高といった課題が存在している。
- [0010] 一方、粉末状の改質合金に関しては、酸化反応や水酸化反応が生じ易く、さらには、粉末状ゆえに改質合金の表面積が増大し、このことにともなって酸化反応や水酸化反応が一層助長される。また、粉末状の改質合金は流動性が高いことから、成形体の所定領域に所望量の改質合金を配設するのが難しく、仮に所望量の改質合金を所定領域に配設できたとしても振動等の外的要因によって改質合金の位置がずれ易く、改質合金の融液を拡散浸透させるま

でのハンドリングが極めて困難となる。

[0011] ここで、特許文献2には、下記組成：Ra-T¹b-Bc（RはY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、T¹はFe及びCoのうちの1種又は2種、a、b、cは原子百分率を示し、以下の範囲を満たす。 $12 \leq a \leq 20$ 、 $4.0 \leq c \leq 7.0$ 、残部b。）からなる焼結体に対し、下記組成R¹i-M¹j（R¹はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、M¹はAl、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb、Biから選ばれる1種又は2種以上、i、jは原子百分率を示し、以下の範囲を満たす。 $15 < j \leq 99$ 、iは残部。）からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金の粉末を、焼結体の表面に存在させた状態で焼結体及び粉末を焼結体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施し、粉末に含まれていたR¹及びM¹の1種又は2種以上の元素を焼結体の内部の粒界部、及び／又は、焼結体主相粒内の粒界部近傍に拡散させる希土類永久磁石の製造方法が開示されている。

[0012] 特許文献2ではさらに、R¹i-M¹j（R¹、M¹、i、jは上記の通り）の組成からなり、かつ金属間化合物相を70体積%以上含む合金を平均粒子径500 μm以下の粉末に粉碎し、有機溶媒もしくは水中に分散させて焼結体の表面に塗布し、乾燥させた状態で熱処理を施すこととしている。

[0013] このように粉末状の改質合金として、平均粒子径500 μm以下という比較的大きな寸法のものを使用することで上記する粉末状の改質合金を使用した場合の課題である、酸化反応や水酸化反応が生じ易いといった課題を解消することができる。

[0014] しかしながら、特許文献2には、その特許請求の範囲において上記する平均粒子径に関する言及がある一方で、明細書中に開示の複数の実施例はいずれも、粉末状の改質合金の粒子径が7.8 μmと10 μm以下の比較的小径のもののみが記載されている。すなわち、特許文献2では、粉末状の改質合金に関し、平均粒子径が8 μm以上の大きさの改質合金粉末を使用した際の効果が不明である。尤も、特許文献2では、改質合金粉末を使用した際にその酸化反応

や水酸化反応が生じることを解決すべき課題として掲げるものではなく、この課題を解消するための方策を解決手段として記載するものではない。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開2010-263172号公報

特許文献2：特開2008-263179号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は上記する問題に鑑みてなされたものであり、希土類磁石の製造に当たり、保磁力を高めるための改質合金として改質合金粉末を使用する場合であっても、この改質合金粉末に酸化反応や水酸化反応を生じさせることなく、もしくは生じさせ難くすることができ、その融液を効果的に希土類磁石前駆体に拡散浸透させることのできる希土類磁石の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 前記目的を達成すべく、本発明による希土類磁石の製造方法は、RE-T-B系の主相（RE：Nd、Pr、Yの少なくとも一種、T：Fe、Feの一部をCoで置換したもの）と、該主相の周りにある粒界相からなる磁粉を使用し、熱間プレス加工をおこなって成形体を製造し、成形体に熱間塑性加工をおこなって希土類磁石前駆体を製造する第1のステップ、RE-M合金（M：重希土類元素を含まない金属元素、REはRE1-RE2であってもよく、RE1, RE2：Nd、Pr、Yの少なくとも一種）からなり、平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以上の改質合金粉末を前記希土類磁石前駆体の表面に接触させ、加熱して改質合金粉末の融液を希土類磁石前駆体内に拡散浸透させて希土類磁石を製造する第2のステップからなるものである。

[0018] 本発明の製造方法は、熱間塑性加工後の希土類磁石前駆体に対して平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以上の改質合金粉末を接触させることによって改質合金粉末の表面積を低減し、改質合金粉末の酸化反応や水酸化反応を抑止し、使用する改質

合金粉末を効果的に希土類磁石前駆体に拡散浸透することを可能とした製造方法である。

[0019] 本発明者等によれば、平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以上の改質合金粉末を使用することにより、それよりも平均粒径の小さな改質合金粉末を使用する場合に比して高い保磁力を有する希土類磁石が得られることが実証されている。

[0020] なお、改質合金粉末の平均粒径は $30\mu\text{m}$ 以上であることに加えて、平均粒径の上限は $300\mu\text{m}$ 以下がよく、 $150\mu\text{m}$ 以下が望ましい。 $300\mu\text{m}$ 以下で望ましくは $150\mu\text{m}$ 以下の平均粒径の改質合金粉末を使用することで塗布ムラを無くすることが可能となる。

[0021] 磁粉を形成する結晶粒（主相）を構成する希土類元素は、Nd、Pr、Yの少なくとも一種からなるが、これに加えて、Nd、Prの中間生成物として知られるD_i（ジジム）を適用することもできる。

[0022] また改質合金粉末を構成する金属元素Mは重希土類元素ではなくて「遷移金属元素」または「典型金属元素」であり、Cu、Mn、Co、Ni、Zn、Al、Ga、Snなどのうちのいずれか一種を適用することができる。

[0023] 改質合金粉末を形成するRE-M合金の具体例としては、Nd-Cu合金（共晶点 520°C ）、Pr-Cu合金（共晶点 480°C ）、Nd-Pr-Cu合金、Nd-Al合金（共晶点 640°C ）、Pr-Al合金（ 650°C ）、Nd-Pr-Al合金、Nd-Co合金（共晶点 566°C ）、Pr-Co合金（共晶点 540°C ）、Nd-Pr-Co合金などを挙げることができ、望ましくは共晶点 580°C 以下の改質合金粉末を使用するのがよい。

[0024] このように低融点の改質合金粉末を使用して低温で溶融させることができるため、たとえば 800°C 程度以上の高温雰囲気下に置かれると結晶粒の粗大化が問題となるナノ結晶磁石（結晶粒径が $50\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 程度）に対して、本発明の製造方法は好適である。

[0025] また、本発明の希土類磁石の製造方法の好ましい実施の形態として、前記改質合金粉末が溶媒と混合されてなるスラリーを前記希土類磁石前駆体の表面に塗布する形態を挙げることができる。

[0026] 改質合金粉末をスラリー化すると細かな粒子である改質合金粉末はスラリー

一内で沈降し、スラリーが塗布された希土類磁石前駆体の表面に集まり易いために粒界拡散効果が高められる。さらに、改質合金粉末をスラリーとして希土類磁石前駆体の表面に塗布することにより、スラリーは比較的高い粘度を有していることから所定領域に所望量の改質合金粉末を配設することができ、仮に振動などの外的要因が作用する場合でも配設された改質合金粉末（を含むスラリー）は移動することなく、配設領域に留まることができ、改質合金粉末の融液の拡散浸透までの製造効率に優れた製造方法を実現できる。

[0027] また、前記スラリー中の前記改質合金粉末の体積分率が50%以上で90%以下であるのが好ましい。

[0028] 改質合金粉末とたとえば有機系の溶媒を混ぜることでスラリーを作製し、希土類磁石前駆体に塗布し、熱処理をおこなって改質合金粉末の融液の拡散浸透を図るに当たり、この熱処理の際の促進効果、すなわち、大きな粒径の改質合金粉末が小さな粒径の改質合金粉末を巻き込む効果を考慮すると、スラリー中の改質合金粉末の体積分率が50%以上で90%以下であるのがよいことが本発明者等によって特定されている。熱処理の際には、粒径の大きな改質合金粉末ほど表面が酸化や水酸化していないことから粒径が小さな改質合金粉末に比して早く融解する。そのため、粒径が大きくて早く融解した改質合金粉末の融液が粒径が小さくて未だ融解していない改質合金粉末を巻き込んで融解させ、改質合金粉末のたとえばほぼ全量が融解してなる融液が希土類磁石前駆体の表面に到達し、拡散浸透していくことになる。

[0029] また、改質合金粉末がスラリー化していることで密度の違いから小さい粒径の改質合金粉末は希土類磁石前駆体の表面に集まり易く、一方で大きな粒径の改質合金粉末は小さな粒径の改質合金粉末の外側に集まり易くなることから、大きな粒径の改質合金粉末が小さな粒径の改質合金粉末を巻き込む効果が一層高められる。

発明の効果

[0030] 以上の説明から理解できるように、本発明の希土類磁石の製造方法によれば、熱間塑性加工後の希土類磁石前駆体に対し、溶媒と混合してスラリーを

形成し、このスラリーを希土類磁石前駆体の所定領域に塗布することに加えて、平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以上の改質合金粉末を使用することによって改質合金粉末の表面積を低減し、改質合金粉末の酸化反応や水酸化反応を抑止し、使用量の改質合金粉末を効果的に希土類磁石前駆体に拡散浸透させることができ、高保磁力の希土類磁石を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1] (a)、(b)、(c)の順で本発明の希土類磁石の製造方法の第1のステップを説明した模式図である。

[図2] (a)は図1 bで示す成形体のミクロ構造を説明した図であり、(b)は図1 cの希土類磁石前駆体のミクロ構造を説明した図である。

[図3] (a)、(b)の順で本発明の希土類磁石の製造方法の第2のステップを説明した模式図である。

[図4]製造された希土類磁石の結晶組織のミクロ構造を示した図である。

[図5]スラリー中の改質合金粉末の平均粒径を変化させた際の改質合金粉末の酸素濃度を測定した実験結果を示した図である。

[図6]スラリー中の改質合金粉末の平均粒径を変化させた際の製造される希土類磁石の保磁力増加量を測定した実験結果を示した図である。

[図7]希土類磁石前駆体に対するスラリーの塗布厚さを変化させた際の製造される希土類磁石の保磁力を測定した実験結果を示した図である。

[図8]スラリー中の改質合金粉末の体積分率を変化させた際の製造される希土類磁石の保磁力を測定した実験結果を示した図である。

[図9]スラリー中の改質合金粉末の体積分率を変化させた際の拡散浸透されずに希土類磁石表面に残った改質合金粉末の残渣量を測定した実験結果を示した図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、図面を参照して本発明の希土類磁石の製造方法の実施の形態を説明する。なお、図示例はナノ結晶磁石である希土類磁石の製造方法を説明したものであるが、本発明の希土類磁石の製造方法はナノ結晶磁石の製造に限定

されるものではなく、結晶粒の相対的に大きな焼結磁石（たとえば $1\mu\text{m}$ 程度かそれ以上の粒径のもの）等の製造に適用できることは勿論のことである。また、図示例の製造方法は改質合金粉末をスラリー化してこれを希土類磁石前駆体の表面に塗布するものであるが、改質合金粉末をスラリー化することなく、直接希土類磁石前駆体の表面に接触させて粒界拡散させる方法であってもよい。

[0033] （希土類磁石の製造方法）

図1 a、b、cはその順で本発明の希土類磁石の製造方法の第1のステップを説明した模式図であり、図3 a、bはその順で本発明の希土類磁石の製造方法の第2のステップを説明した図である。また、図2 aは図1 bで示す成形体のミクロ構造を説明した図であり、図2 bは図1 cの希土類磁石前駆体のミクロ構造を説明した図である。さらに、図4は製造された希土類磁石の結晶組織のミクロ構造を示した図である。

[0034] 図1 aで示すように、たとえば50kPa以下に減圧したArガス雰囲気の不図示の炉中で、単ロールによるメルトスピニング法により、合金インゴットを高周波溶解し、希土類磁石を与える組成の溶湯を銅ロールRに噴射して急冷薄帯B（急冷リボン）を製作し、これを粗粉砕する。

[0035] 粗粉砕された急冷薄帯Bを図1 bで示すように超硬ダイスDとこの中空内を摺動する超硬パンチPで画成されたキャビティ内に充填し、超硬パンチPで加圧しながら（X方向）加圧方向に電流を流して通電加熱することにより、ナノ結晶組織のNd-Fe-B系の主相（50nm～200nm程度の結晶粒径）と、主相の周りにあるNd-X合金（X: 金属元素）の粒界相からなる成形体Sを製作する。

[0036] ここで、粒界相を構成するNd-X合金は、Ndと、Co、Fe、Ga等のうちの少なくとも一種以上の合金からなり、たとえば、Nd-Co、Nd-Fe、Nd-Ga、Nd-Co-Fe、Nd-Co-Fe-Gaのうちのいずれか一種、もしくはこれらの二種以上が混在したものであって、Ndリッチな状態となっている。

[0037] 図2 aで示すように、成形体Sはナノ結晶粒MP（主相）間を粒界相BP

が充満する等方性の結晶組織を呈している。そこで、この成形体Sに異方性を与えるべく、図1cで示すように成形体Sの長手方向（図1bでは水平方向が長手方向）の端面に超硬パンチPを当接させ、超硬パンチPで加圧しながら（X方向）熱間塑性加工を施すことにより、図2bで示すように異方性のナノ結晶粒MPを有する結晶組織の希土類磁石前駆体Cが製作される（以上、第1のステップ）。

[0038] なお、熱間塑性加工による加工度（圧縮率）が大きい場合、たとえば圧縮率が10%程度以上の場合を、熱間強加工もしくは単に強加工と称することができる。

[0039] 図2bで示す希土類磁石前駆体Cの結晶組織において、ナノ結晶粒MPは扁平形状をなし、異方軸とほぼ平行な界面は湾曲したり屈曲しており、特定の面で構成されていない。

[0040] 次に、第2のステップとして、希土類磁石前駆体Cに塗布する改質合金粉末を含有したスラリーを製作する。

[0041] 図3aで示すように、容器Y内に収容された有機溶媒OSに、RE-M合金（M：重希土類元素を含まない金属元素、REはRE1-RE2であってもよく、RE1, RE2: Nd、Pr、Yの少なくとも一種）からなり、平均粒径が30 μ m以上の改質合金粉末Mを投入し、攪拌翼Kにて混合してスラリーを製作する。

[0042] ここで、重希土類元素を含まない金属元素Mは遷移金属元素または典型金属元素であり、Cu、Mn、Co、Ni、Zn、Al、Ga、Snなどのうちのいずれか一種を適用することができる。中でも、合金の融点が700℃以下の低融点のRE-M合金を使用するものとし、たとえば、Nd-Cu合金（共晶点520℃）、Pr-Cu合金（共晶点480℃）、Nd-Pr-Cu合金、Nd-Al合金（共晶点640℃）、Pr-Al合金（650℃）、Nd-Pr-Al合金、Nd-Co合金（共晶点566℃）、Pr-Co合金（共晶点540℃）、Nd-Pr-Co合金のいずれか一種を適用するのがよく、580℃以下の低融点であるNd-Cu合金（共晶点520℃）、Pr-Cu合金（共晶点480℃）、Nd-Co合金（共晶点566℃）、Pr-Co合金（共晶点540℃）の適用が望ましい。

[0043] 平均粒径が30 μ m以上の改質合金粉末Mを使用することによって、改質合金

粉末Mの表面積を低減して改質合金粉末Mの酸化反応や水酸化反応を抑止することができ、使用する改質合金粉末Mを効果的に希土類磁石前駆体に拡散浸透することができる。

[0044] さらに、改質合金粉末Mの平均粒径の上限は $300\mu\text{m}$ 以下がよく、 $150\mu\text{m}$ 以下が望ましい。 $300\mu\text{m}$ 以下で望ましくは $150\mu\text{m}$ 以下の平均粒径の改質合金粉末Mを使用することで塗布ムラを無くすることができる。

[0045] また、スラリー中の改質合金粉末Mの体積分率を50%以上で90%以下に調製する。改質合金粉末Mと有機溶媒OSを混ぜることでスラリーを作製し、希土類磁石前駆体に塗布し、熱処理をおこなって改質合金粉末Mの融液の拡散浸透を図るに当たり、この熱処理の際の促進効果、すなわち、大きな粒径の改質合金粉末が小さな粒径の改質合金粉末を巻き込む効果を考慮した場合に、スラリー中の改質合金粉末の体積分率が50%以上で90%以下であるのがよいことが本発明者等によって特定されている。

[0046] 次に、図3bで示すように希土類磁石前駆体Cの表面のうち、所定領域に製作されたスラリーSLを塗布し、高温炉H内で熱処理することでスラリーSL中の改質合金粉末Mを溶解させ、改質合金粉末Mの融液を希土類磁石前駆体Cの粒界相を介して拡散浸透させる。

[0047] 改質合金の融液を粒界相内に液相浸透させ、ある程度の時間が経過すると、図2bで示す希土類磁石前駆体Cの結晶組織が組織変化して、図4で示すように結晶粒MPの界面が明りょうになり、結晶粒MP、MP間の磁気分断が進行して保磁力が向上された希土類磁石RMが製造される（第2のステップ）。なお、図4で示す改質合金による組織改質の途中段階においては、異方軸とほぼ平行な界面は形成されない（特定の面で構成されない）が、改質合金による改質が十分に進んだ段階では、異方軸とほぼ平行な界面（特定の面）が形成され、異方軸に直交する方向から見た際の結晶粒MPの形状は長方形やそれに近似した形状を呈した希土類磁石が形成される。

[0048] 図示する希土類磁石の製造方法によれば、希土類磁石前駆体Cの表面にスラリーSLを塗布し、熱処理した際に粒径の大きな改質合金粉末Mほど表面

が酸化や水酸化していないことから粒径が小さな改質合金粉末Mに比して早く融解する。そのため、粒径が大きくて早く融解した改質合金粉末Mの融液が粒径が小さくて未だ融解していない改質合金粉末Mを巻き込みながら希土類磁石前駆体Cの表面に到達し、拡散浸透していくことになる。また、改質合金粉末Mがスラリー化していることで密度の違いから小さい粒径の改質合金粉末Mは希土類磁石前駆体Cの表面に集まり易く、一方で大きな粒径の改質合金粉末Mは小さな粒径の改質合金粉末Mの外側に集まり易くなることから、大きな粒径の改質合金粉末Mが小さな粒径の改質合金粉末Mを巻き込む効果が一層高められる。

[0049] [スラリー中の改質合金粉末の平均粒径を変化させた際の改質合金粉末の酸素濃度を測定した実験、および、希土類磁石の保磁力増加量を測定した実験とそれらの結果]

本発明者等は、スラリー中の改質合金粉末の平均粒径を変化させた際の改質合金粉末の酸素濃度を測定する実験、および、希土類磁石の保磁力増加量を測定する実験をおこなった。以下、実施例1の製造方法を説明するとともに比較例1-1～1-3の製造方法を説明する。

[0050] (実施例1)

(1) 希土類合金原料(合金組成は、質量%で、 $29\text{Nd}-0.2\text{Pr}-4\text{Co}-0.9\text{B}-0.6\text{Ga}-\text{bal. Fe}$)を所定量配合し、Arガス雰囲気下で溶解した後、その溶湯をオリフィスからCrめっきを施したCu製の回転ロールに射出して急冷し、希土類磁石用の磁粉を製作した。

[0051] (2) 次いで、この磁粉を $\phi 10\text{mm}$ 、高さ 40mm の容積の超硬型に収容し、上下の超硬パンチにて封止した。

[0052] (3) 次いで、上記封止状態の超硬型と超硬パンチをチャンバーにセットし、 10^{-2}Pa に減圧しながら、 400MPa を負荷して 650°C まで加熱プレスした。その後、60秒保持して高さ 14mm の成形体を製作した。

[0053] (4) この成形体を外径 $\phi 12.5\text{mm}$ 、内径 $\phi 10\text{mm}$ で高さ 14mm の無酸素銅のリングを成形体に嵌め込み、加熱温度 750°C 、加工率75%、歪速度 $7.0/\text{sec}$ で熱間塑

性加工をおこなった。なお、パンチ面には潤滑のためにBNを塗布しておいた。

[0054] (5) 熱間塑性加工によって製作された試料（希土類磁石前駆体）からサイズが $4\times 4\times 2\text{mm}$ のサンプルを切り出し、熱処理に用いる試料とした。

[0055] (6) 次に、組成が $70\text{Nd}30\text{Cu}$ 、 $90\text{Nd}10\text{Cu}$ でそれぞれの平均粒径が30、50、100、150、200、300、 $500\mu\text{m}$ の改質合金粉末を有機溶媒とともに混合してスラリーを製作した。なお、スラリーにおける混合体積比率は、改質合金粉末：溶媒=50:50とし、均一になるまで60秒間攪拌した。

[0056] (7) 次に、希土類磁石前駆体の試料に対してスラリーを厚さ $0.2\mu\text{m}$ で塗布した。

[0057] (8) 次に、高温炉内で減圧雰囲気もしくは不活性ガス雰囲気にて 580°C の温度で165分間熱処理して希土類磁石の試料を作成した。

[0058] (9) 作製された希土類磁石の試料に対し、パルス磁気測定機、振動型磁力測定機にて磁気特性評価をおこなった。

[0059] (比較例1-1)

実施例1の(6)において、平均粒径5、 $10\mu\text{m}$ の改質合金粉末を用い、それ以外は実施例1と同様である。

[0060] (比較例1-2)

実施例1の(5)において、サイズが $4\times 4\times 0.1\text{mm}$ のサンプルを切り出し、表面の酸化膜をやすり等で除去した（塗布厚みは 0.2mm 相当）。また、実施例1の(7)においてチタン製のケース内にスラリーがケースの下面にくるように希土類磁石前駆体の試料を収容し、それ以外は実施例1と同様である。

[0061] (比較例1-3)

実施例1の(6)において、 $70\text{Nd}30\text{Cu}$ の平均粒径が5、 $10\mu\text{m}$ の改質合金粉末を使用し、それ以外は実施例1と同様である。

[0062] (検証結果)

実施例1と比較例1-1～1-3に関し、平均粒径を変化させた際のスラリー中の改質合金粉末の酸素濃度の測定結果を図5に示し、保磁力増加量の測定結果

を図6に示す。なお、図中、保磁力単位はkOeを使用しているが、SI単位(kA/m)に換算する場合には図示する数値に79.6を乗じて保磁力を算出すればよい。

[0063] 図5より、改質合金粉末の平均粒径が $30\mu\text{m}$ 未満の場合(比較例1-1)には改質合金粉末中の酸素濃度が高くなることが分かった。この傾向は、改質合金粉末の表面積に依拠していると考えられる。

[0064] 一方、平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以上の実施例1は比較例1-2の板材と同等の酸素濃度を有していることが分かった。また、急冷合金によって作製した改質合金粉末(比較例1-3)は、その他のインゴット粉末と比較すると若干酸素濃度が低くなること、平均粒径 $30\mu\text{m}$ では効果が低いことが分かった。

[0065] 一方、図6より、保磁力に関しては改質合金粉末の平均粒径が小さくなるにつれて減少することが分かった。平均粒径 $30\mu\text{m}$ 以上ではほぼ同等の保磁力であるが、 $30\mu\text{m}$ 未満になると急激に保磁力が減少する。これは、酸素濃度量との相関に起因するものであり、酸素濃度が高いということは、その量に応じた酸化物が改質合金粉末内で生成され、改質に寄与できる改質合金粉末量が酸化物分だけ減少したことで保磁力の増加量が低くなったと考えられる。

[0066] [希土類磁石前駆体に対するスラリーの塗布厚さを変化させた際の製造される希土類磁石の保磁力を測定した実験とその結果]

本発明者等は、希土類磁石前駆体に対するスラリーの塗布厚さを変化させた際の製造される希土類磁石の保磁力を測定する実験をおこなった。以下、実施例2の製造方法を説明するとともに比較例2-1、2-2の製造方法を説明する。

[0067] (実施例2)

実施例1の(6)において、組成が $70\text{Nd}30\text{Cu}$ で平均粒径が $100\mu\text{m}$ の改質合金粉末を有機溶媒とともに混合してスラリーを製作し、スラリーにおける混合体積比率を改質合金粉末：溶媒=50:50とした。そして、実施例1の(7)において、このスラリーを希土類磁石前駆体の表面に厚さ 0.1 、 0.2 、 $0.3\mu\text{m}$ で塗布し、それ以外は実施例1と同様である。したがって、以下の比較例2-1、2

-2の説明では、実施例1を実施例2と読み替えて記載する。

[0068] (比較例2-1)

実施例2の(6)において、平均粒径 $20\mu\text{m}$ の改質合金粉末を用い、それ以外は実施例2と同様である。

[0069] (比較例2-2)

実施例2の(5)において、サイズが $4\times 4\times 0.05\text{mm}$ のサンプル、 $4\times 4\times 0.1\text{mm}$ のサンプル、および $4\times 4\times 0.15\text{mm}$ のサンプルをそれぞれ切り出し、表面の酸化膜をやすり等で除去した。また、実施例2の(7)においてチタン製のケース内にスラリーがケースの下面になるように希土類磁石前駆体の試料を収容し、それ以外は実施例2と同様である。

[0070] (検証結果)

実施例2と比較例2-1、2-2に関し、スラリーの塗布厚さを変化させた際の製造される希土類磁石の保磁力を測定した結果を図7に示す。

[0071] 平均粒径が $100\mu\text{m}$ の場合、保磁力値は板材を用いた場合と同じ結果となった。一方、平均粒径が $20\mu\text{m}$ の改質合金粉末を使用した比較例2-1では、保磁力が小さくなっている。この原因は、改質合金粉末の粒径が小さくなることで酸化が進行し、希土類磁石前駆体内に拡散浸透すべき改質合金粉末の量が減少したためであると考えられる。そして、熱処理にて製作された希土類磁石の上部にはスラリー残渣(改質合金粉末の酸化物)が残っているのが観察されており、この観察結果からも拡散浸透すべき改質合金粉末の量が減少したことが裏付けられている。

[0072] なお、このスラリー残渣を分析すると、改質合金粉末の表面に酸化物層が形成されていることが分かった。改質合金粉末の表面に酸化物層がある場合、改質合金粉末の融液が希土類磁石前駆体内に拡散浸透するには、この酸化物層を破って中の金属が融け出す必要があるが、このように酸化物層を破るには大きな力が必要となる。この酸化物層を破る力は粒子径が大きくなるに従って大きくなる。その理由は、粒子径が大きな粒子ほど酸化や水酸化の影響が小さい上に、酸化物層を破るに必要な粉末一粒の重量も大きいためであ

る。溶融した改質合金粉末は粒径が小さくて融解できない粒子を巻き込みながらこれらも融解させて希土類磁石前駆体の表面にたどり着き、拡散浸透して改質反応を起こすことになる。この効果は、図5，6より、平均粒径が50 μm 以上になると酸素濃度が一定になるのに対し、保磁力が増加し続けていることから理解できる。

[0073] 以上より、改質合金粉末の平均粒径が大きいことは、酸化し難いこと、および、単独では酸化物層を破れない小さな粒子の改質合金粉末を巻き込みながらこれらを融解することで使用される改質合金粉末の全量を希土類磁石の粒界相改質に寄与できること、という二つの側面から保磁力を効率よく向上させることに繋がっている。特に後者の側面を促進させる方法として、改質合金粉末が有機溶媒内に含有されてなるスラリーを希土類磁石前駆体の表面に塗布する方法を挙げることができる。その理由は、粒子径の相違による密度差から、小さな粒子の改質合金粉末はより希土類磁石前駆体の表面側に集合し、一方で大きな粒子径の改質合金粉末はその外側で塗布されたスラリーの表面側に集合する傾向を示す。したがって、外側にある大きな粒子径の改質合金粉末が融解し、その内側にある小さな粒子径の改質合金粉末を巻き込んで小さな粒子径の改質合金粉末も融解させ、希土類磁石前駆体の表面に到達し、改質合金粉末の全体を融解させてその融液を拡散浸透させるのに好都合となる。

[0074] [スラリー中の改質合金粉末の体積分率を変化させた際の製造される希土類磁石の保磁力を測定した実験、および拡散浸透されずに希土類磁石表面に残った改質合金粉末の残渣量を測定した実験とそれらの結果]

本発明者等は、スラリー中の改質合金粉末の体積分率を変化させた際の製造される希土類磁石の保磁力を測定する実験、および拡散浸透されずに希土類磁石表面に残った改質合金粉末の残渣量を測定する実験をおこなった。以下、実施例3の製造方法を説明するとともに比較例3-1、3-2の製造方法を説明する。

[0075] (実施例3)

実施例1の（6）において、組成が70Nd30Cuで平均粒径が100 μm の改質合金粉末を有機溶媒とともに混合してスラリーを製作し、スラリーにおける混合体積比率を改質合金粉末：溶媒＝50:50、60:40、70:30とし、それ以外は実施例1と同様である。したがって、以下の比較例3-1、3-2の説明では、実施例1を実施例3と読み替えて記載する。

[0076] （比較例3-1）

実施例3の（6）において、平均粒径20 μm の改質合金粉末を用い、それ以外は実施例3と同様である。

[0077] （比較例3-2）

実施例3の（6）において、スラリーにおける混合体積比率は、改質合金粉末：溶媒＝40:60とし、それ以外は実施例3と同様である。

[0078] （検証結果）

実施例3と比較例3-1、3-2に関し、スラリー中の改質合金粉末の体積分率を変化させた際の希土類磁石の保磁力の測定結果を図8に、残渣量の測定結果を図9にそれぞれ示す。

[0079] 平均粒径が100 μm の実施例の場合、スラリー中の改質合金粉末の体積分率の増加に伴って保磁力も増加していくが、体積分率50%で変曲点を迎え、それ未満の30%では保磁力が急激に減少している。

[0080] それに対し、比較例3-1（比較例3-2も含む）の場合、実施例3と同様にスラリー中の改質合金粉末の体積分率の増加に伴って保磁力が増加するものの、全ての体積分率において実施例3の値を下回っている。

[0081] これは、次のような理由によるものである。すなわち、平均粒径が10 μm 、20 μm の改質合金粉末は非常に酸化され易いために酸化物層を形成し易く、結果として、希土類磁石前駆体内に拡散浸透するはずであった改質合金粉末量が目減りすることになる。そのために、保磁力の増加量が小さなものとなる。

[0082] 一方で、実施例3では、改質合金粉末において酸化される量が少ないために高い保磁力が得られる上に、大きな粒子の融液が小さな粒子を巻き込む効果

によって使用する改質合金粉末のほぼ全量が希土類磁石前駆体の粒界相の改質に寄与できる。

[0083] 以上、本発明の実施の形態を図面を用いて詳述してきたが、具体的な構成はこの実施形態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における設計変更等があっても、それらは本発明に含まれるものである。

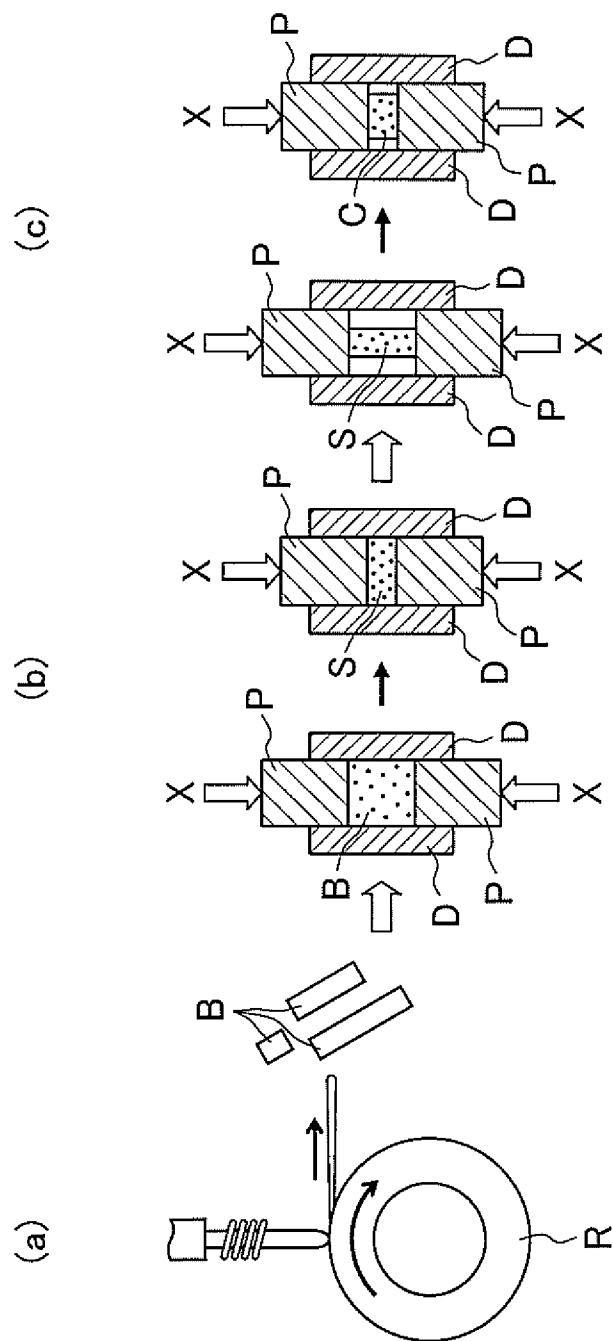
符号の説明

[0084] R…銅ロール、B…急冷薄帯（急冷リボン）、D…超硬ダイス、P…超硬パンチ、S…成形体、C…希土類磁石前駆体、H…高温炉、M…改質合金粉末、OS…有機溶媒、SL…スラリー（改質合金粉末を含有したスラリー）、MP…主相（ナノ結晶粒、結晶粒）、BP…粒界相、RM…希土類磁石

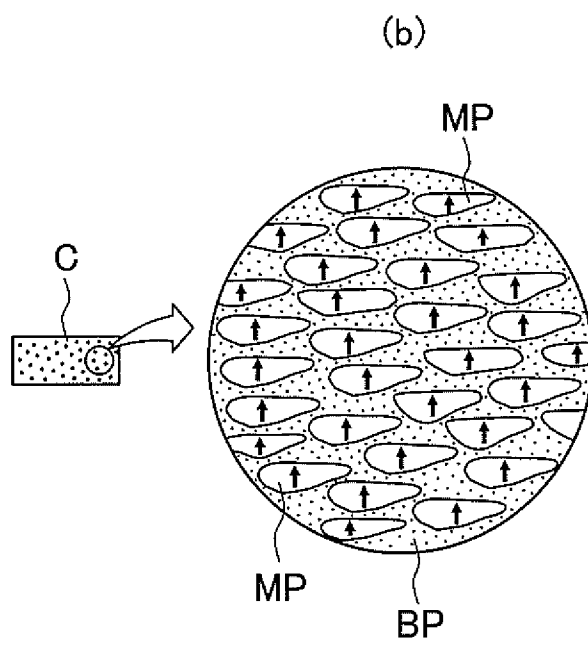
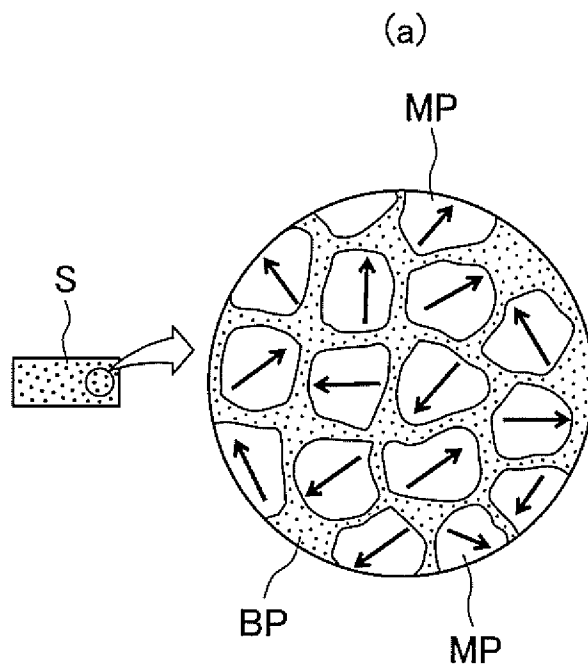
請求の範囲

- [請求項1] RE-T-B系の主相（RE: Nd、Pr、Yの少なくとも一種、T: Fe、Feの一部をCoで置換したもの）と、該主相の周りにある粒界相からなる磁粉を使用し、熱間プレス加工をおこなって成形体を製造し、成形体に熱間塑性加工をおこなって希土類磁石前駆体を製造する第1のステップ、
- RE-M合金（M: 重希土類元素を含まない金属元素、REはRE1-RE2であってもよく、RE1, RE2: Nd、Pr、Yの少なくとも一種）からなり、平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以上の改質合金粉末を前記希土類磁石前駆体の表面に接触させ、加熱して改質合金粉末の融液を希土類磁石前駆体内に拡散浸透させて希土類磁石を製造する第2のステップからなる希土類磁石の製造方法。
- [請求項2] 前記改質合金粉末が溶媒と混合されてなるスラリーを前記希土類磁石前駆体の表面に塗布する請求項1に記載の希土類磁石の製造方法。
- [請求項3] 前記スラリー中の前記改質合金粉末の体積分率が50%以上で90%以下である請求項2に記載の希土類磁石の製造方法。
- [請求項4] RE-M合金のMが、Cu、Mn、Co、Ni、Zn、Al、Ga、Snのいずれか一種である請求項1～3のいずれかに記載の希土類磁石の製造方法。
- [請求項5] RE-M合金としてNd-Cu合金、Pr-Cu合金、Nd-Pr-Cu合金、Nd-Al合金、Pr-Al合金、Nd-Pr-Al合金、Nd-Co合金、Pr-Co合金、Nd-Pr-Co合金のいずれか一種を使用する請求項1～4のいずれかに記載の希土類磁石の製造方法。

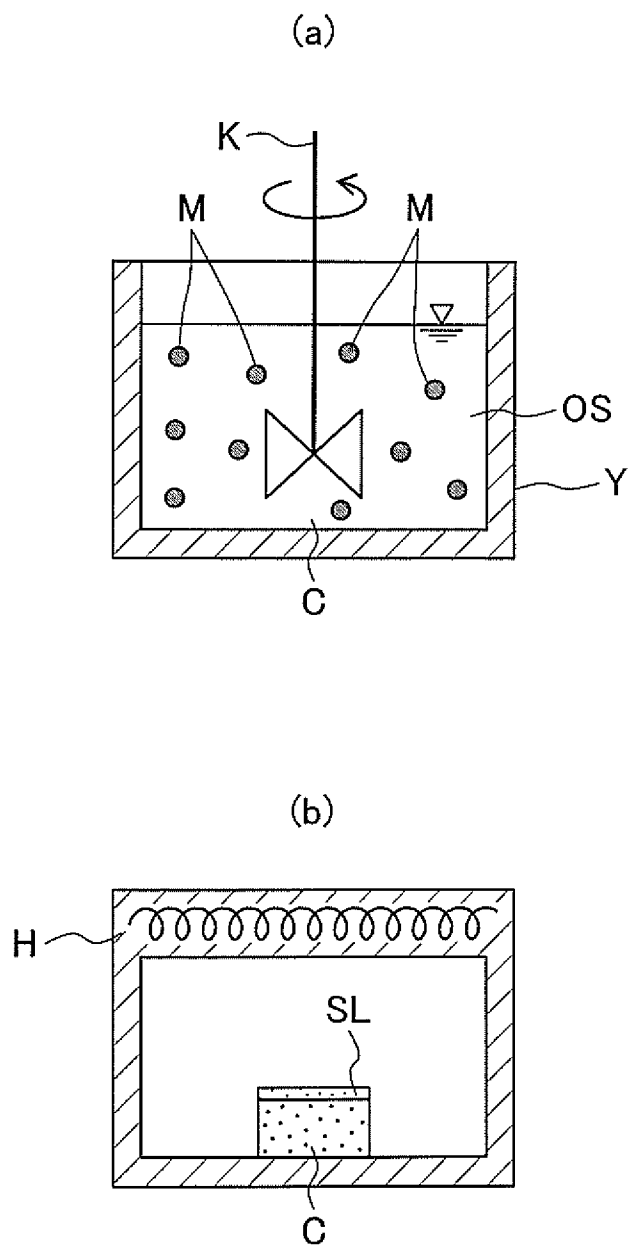
[図1]



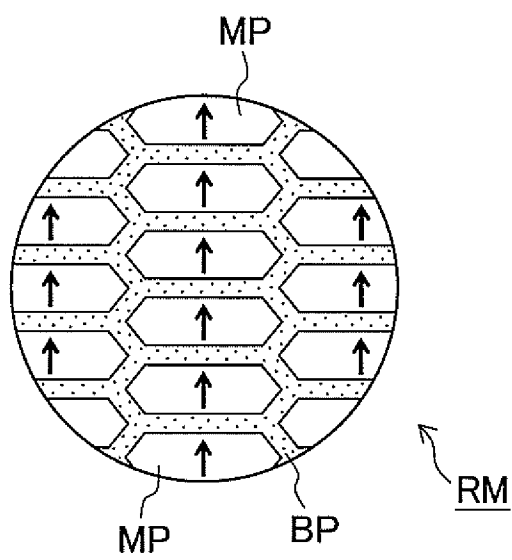
[図2]



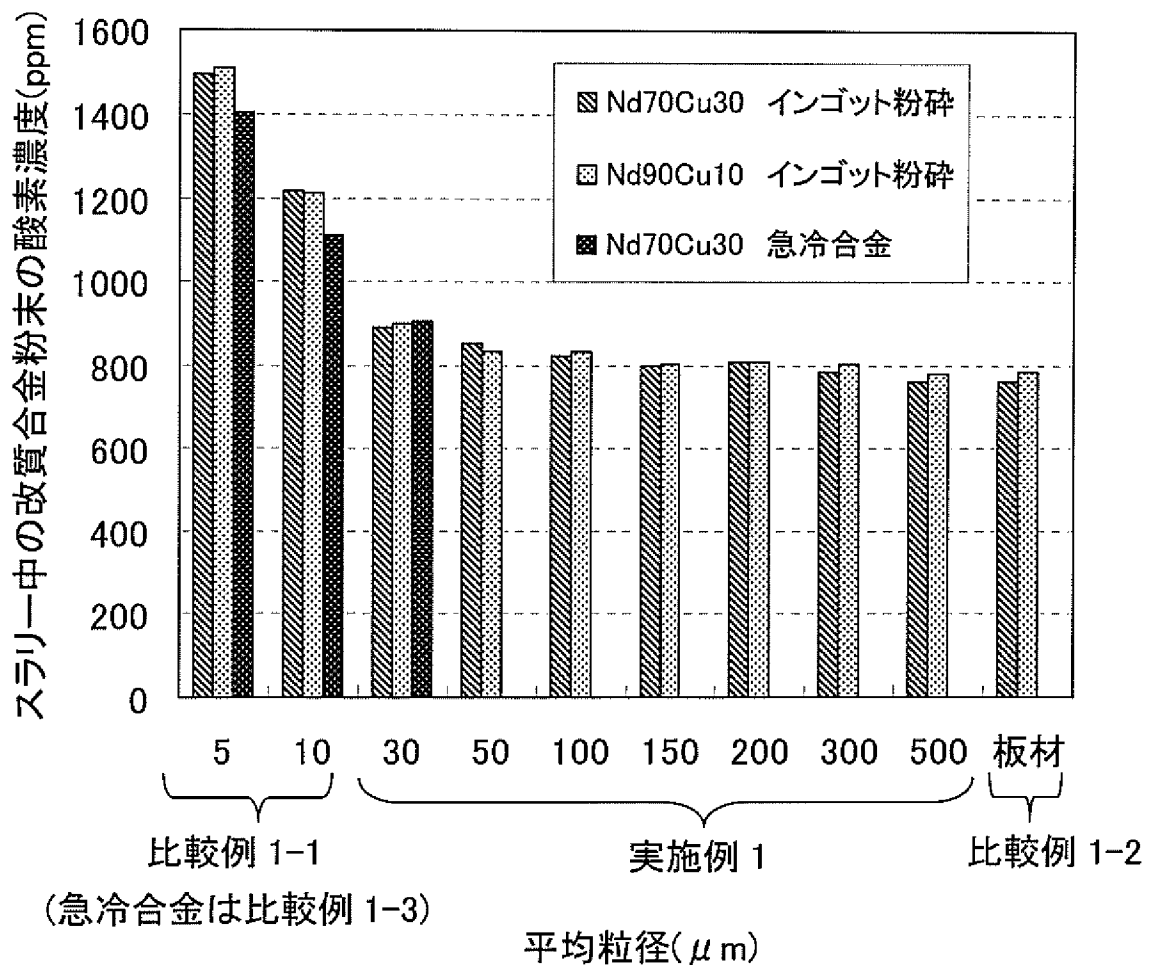
[図3]



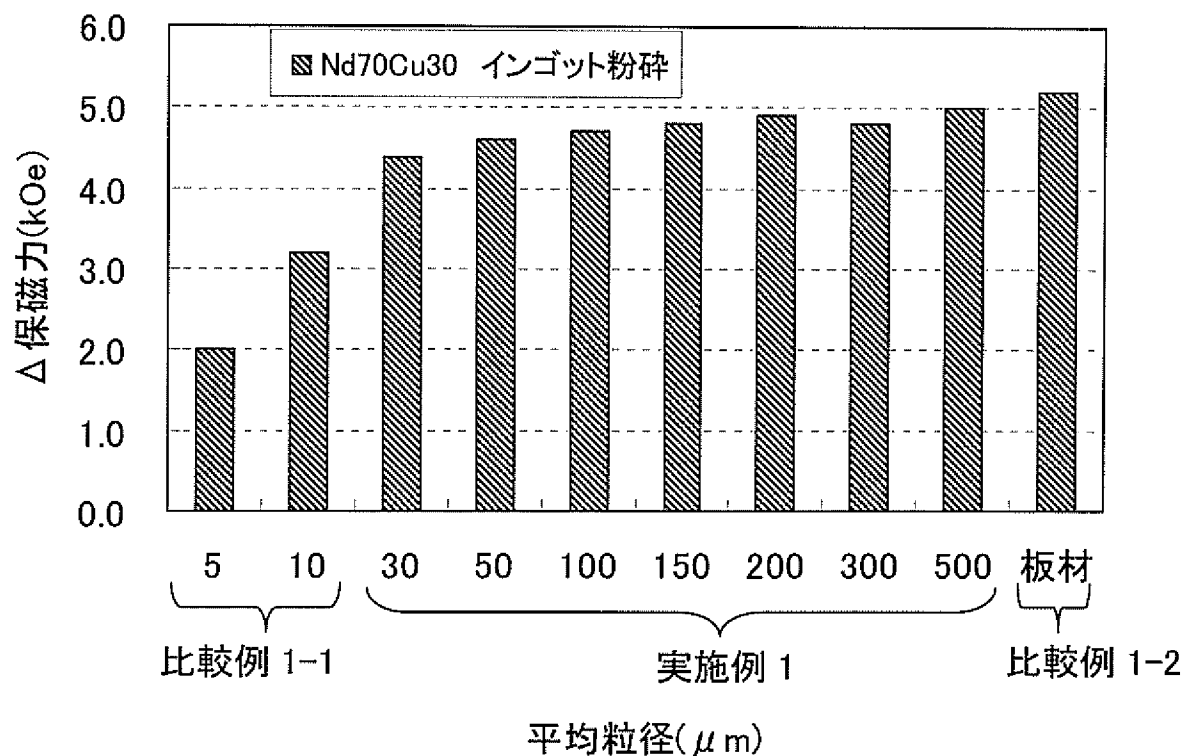
[図4]



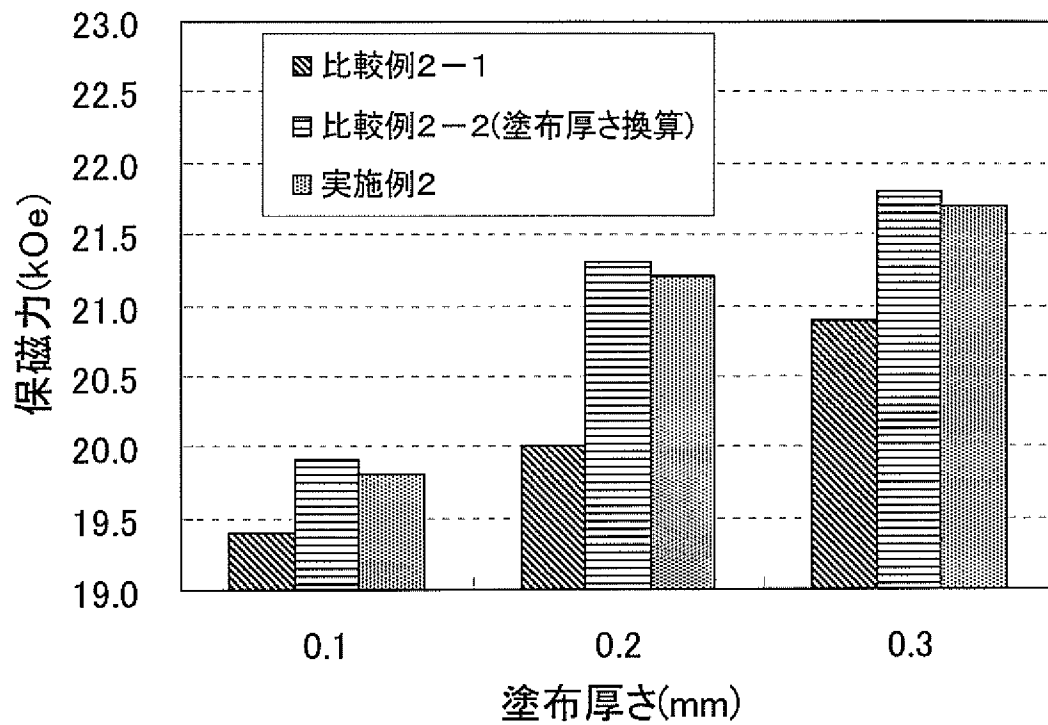
[図5]



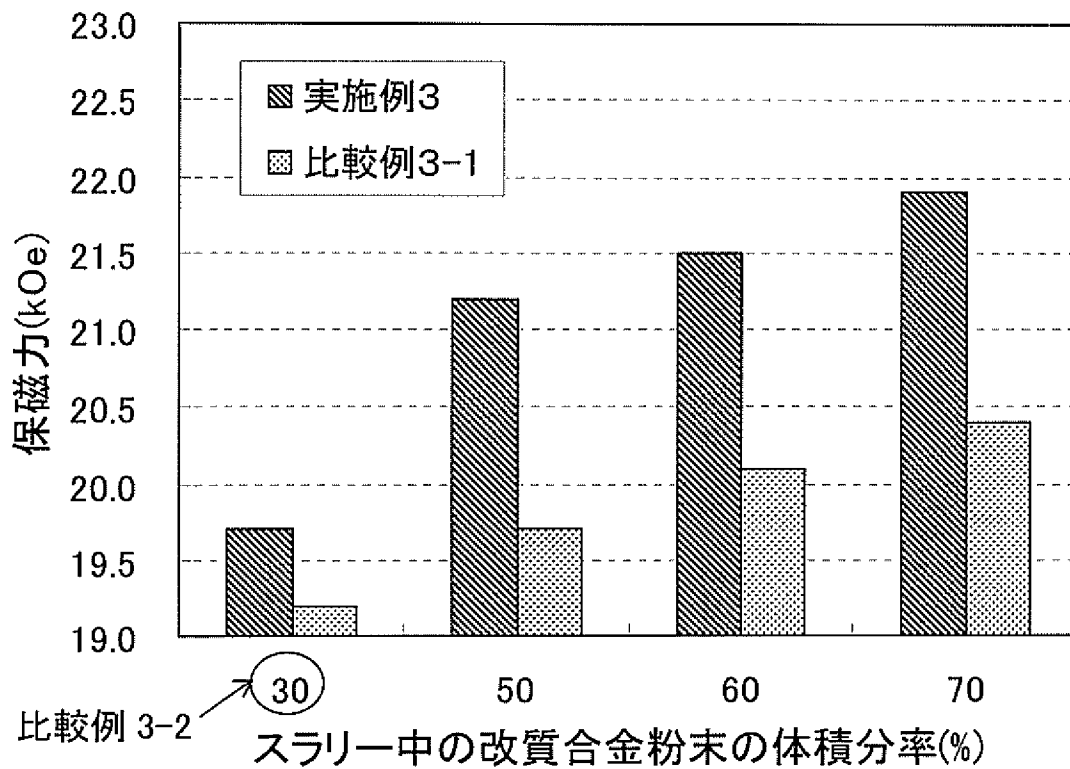
[図6]



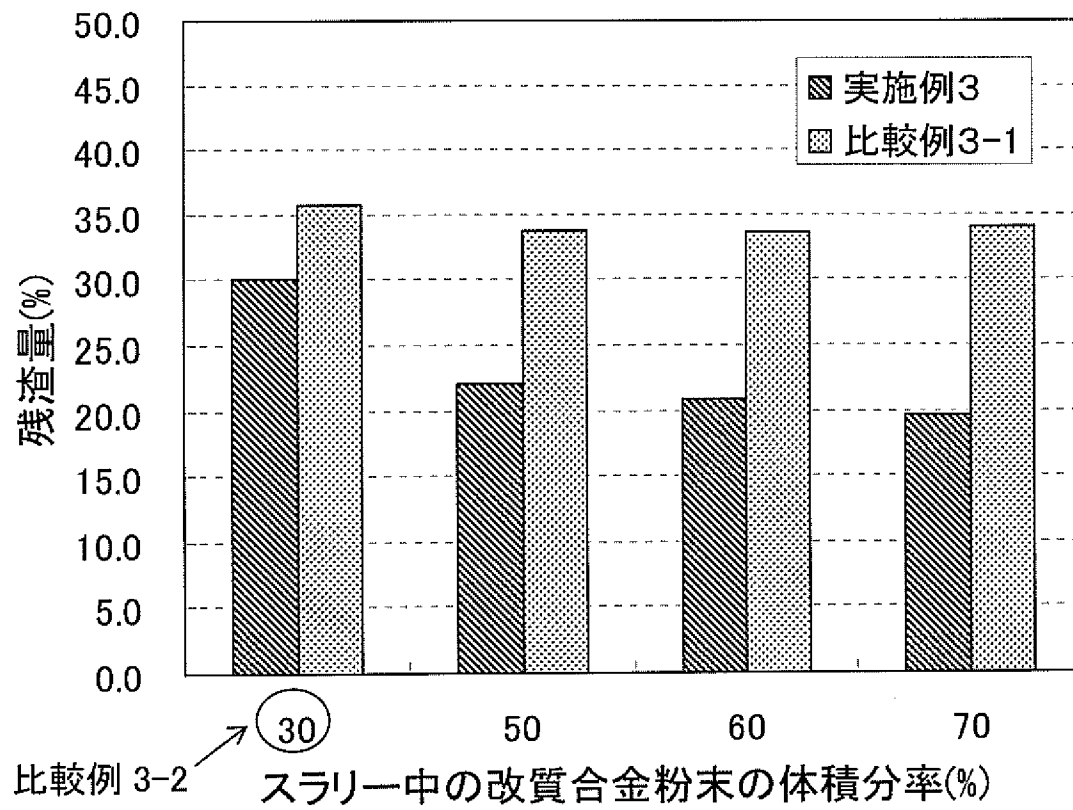
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/057(2006.01)i, H01F1/08(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)

H01F41/02, B22F1/00, B22F1/02, B22F3/00, B22F3/24, C22C38/00, H01F1/057, H01F1/08

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2012-234985 A (Toyota Motor Corp.), 29 November 2012 (29.11.2012), paragraphs [0067] to [0074], [0079] (Family: none)	1-5
Y	JP 2010-114200 A (Daido Steel Co., Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraphs [0070], [0073] to [0079], [0091] to [0092], [0114] to [0118] (Family: none)	1-5
A	JP 2011-061038 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 24 March 2011 (24.03.2011), paragraphs [0011], [0020], [0024], [0026] (Family: none)	1-5

☒ 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
06 December, 2013 (06.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080691

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/036294 A1 (Toyota Motor Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), page 9, line 7 to page 12, line 6 & JP 5196080 B & US 2013/0078369 A1 & EP 2618349 A1 & KR 10-2012-0135337 A & CA 2811451 A & CN 103098155 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F41/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/057(2006.01)i, H01F1/08(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. H01F41/02, B22F1/00, B22F1/02, B22F3/00, B22F3/24, C22C38/00, H01F1/057, H01F1/08

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2012-234985 A（トヨタ自動車株式会社）2012.11.29, 段落【0067】－【0074】、【0079】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2010-114200 A（大同特殊鋼株式会社）2010.05.20, 段落【0070】、【0073】－【0079】、【0091】－【0092】、【0114】－【0118】（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2011-061038 A（株式会社豊田中央研究所）2011.03.24, 段落【0011】、【0020】、【0024】、【0026】（ファミリーなし）	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

0 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

池田 安希子

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

5 D

4 1 7 5

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	WO 2012/036294 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2012. 03. 22, 第 9 頁第 7 行ー第 1 2 頁第 6 行 & JP 5196080 B & US 2013/0078369 A1 & EP 2618349 A1 & KR 10-2012-0135337 A & CA 2811451 A & CN 103098155 A	1-5