

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7639733号
(P7639733)

(45)発行日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 F 1/10 (2006.01)	H 0 1 F 1/10		
H 0 1 F 41/02 (2006.01)	H 0 1 F 41/02	G	
C 0 1 G 49/00 (2006.01)	C 0 1 G 49/00	E	
C 0 4 B 35/40 (2006.01)	C 0 4 B 35/40		

請求項の数 15 (全16頁)

(21)出願番号	特願2022-26267(P2022-26267)	(73)特許権者	000005083
(22)出願日	令和4年2月23日(2022.2.23)		株式会社プロテリアル
(65)公開番号	特開2022-151652(P2022-151652 A)		東京都江東区豊洲五丁目6番36号
(43)公開日	令和4年10月7日(2022.10.7)	(72)発明者	大矢 麻美
審査請求日	令和6年1月15日(2024.1.15)		東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2021-52503(P2021-52503)	(72)発明者	小林 義徳
(32)優先日	令和3年3月26日(2021.3.26)		東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	谷奥 泰明
			東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内
		審査官	後藤 嘉宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フェライト仮焼体およびフェライト焼結磁石の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

C a、R、A、F e及びC oの金属元素（Rは希土類元素の少なくとも1種であってL aを必須に含む元素、AはS r及び／又はB a）の原子比を示す一般式：C a_{1-x-y}R_xA_yF e_{2n-z}C o_zにおいて、前記x、y及びz、並びにn（2nはモル比であって、 $0.30 \leq 1-x-y \leq 0.65$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.65$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.25 \leq z \leq 0.65$ 、及び $4.5 \leq n \leq 7$ 、を満足し、

M n O換算で0質量％超0.5質量％以下のM nを含有するフェライト仮焼体であって、C a、R、F e及びC oの金属元素またはC a、R、A、F e及びC oの金属元素を含む六方晶のM型マグネトプランバイト構造を有するフェライト相と、C oを含むスピネルフェライト相と、を有し、

前記フェライト相を70質量％以上100質量％未満、前記スピネルフェライト相を10質量％以上30質量％以下含有し、

前記フェライト相中のM n含有量よりも前記スピネルフェライト相中のM n含有量の方が多いことを特徴とするフェライト仮焼体。

【請求項2】

請求項 1 に記載のフェライト仮焼体において、前記 $1 - x - y$ が、 $0.30 - 1 - x - y$ 0.65 (但し、 0.40 未満を除く) であることを特徴とするフェライト仮焼体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のフェライト仮焼体において、更に $L a$ オルソフェライト相を 0 質量%超 3 質量%未満含有することを特徴とするフェライト仮焼体。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフェライト仮焼体において、ヘマタイト相を実質的に含まないことを特徴とするフェライト仮焼体。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフェライト仮焼体において、前記スピネルフェライト相を 10 質量%以上 20 質量%以下含有することを特徴とするフェライト仮焼体。

10

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフェライト仮焼体においては、前記スピネルフェライト相にのみ $M n$ が含有されることを特徴とするフェライト仮焼体。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のフェライト仮焼体において、前記スピネルフェライト相は $C a$ 、 $F e$ 、 $C o$ 及び $M n$ を含み、前記元素の合計量を 100 at%とした場合、

$C a$: 0 at%超 10 at%以下、

$F e$: 80 at%以上 90 at%以下、

$C o$: 2 at%以上 15 at%以下、及び

$M n$: 0 at%超 5 at%以下、

20

の構成比率であることを特徴とするフェライト仮焼体。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のフェライト仮焼体において、前記フェライト相の $C a$ 、 R 、 A 、 $F e$ 及び $C o$ の合計量を 100 at%とした場合、

$C a$: 2.0 at%以上 6.5 at%以下、

R : 2.0 at%以上 6.5 at%以下、

A : 0 at%以上 2 at%以下、

$F e$: 83 at%以上 92 at%以下、及び

$C o$: 1.5 at%以上 6.5 %以下、

30

の構成比率であることを特徴とするフェライト仮焼体。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のロータリーキルンにより仮焼されたフェライト仮焼体の粉碎粉末を成形して成形体を得る成形工程と、前記成形体を焼成して焼結体を得る焼成工程と、を含むフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、

前記仮焼体は 1250 以上 1350 以下の温度で仮焼されることを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項 11】

40

請求項 10 に記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、

前記仮焼体は 1280 以上 1330 以下の温度で仮焼されることを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、

前記仮焼体は 1290 以上 1320 以下の温度で仮焼されることを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項 13】

請求項 9 ～ 12 のいずれかに記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記成形工程前の前記フェライト仮焼体に、前記フェライト仮焼体 100 質量%に対して

50

0 質量%を超え 1.5 質量%以下の SiO_2 を添加する工程をさらに含むことを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項 14】

請求項 9 ~ 13 のいずれかに記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、
前記成形工程前の前記フェライト仮焼体に、前記フェライト仮焼体 100 質量%に対して CaO 換算で 0 質量%を超え 1.5 質量%以下の CaCO_3 を添加する工程をさらに含むことを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項 15】

請求項 9 ~ 14 のいずれかに記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、
前記成形工程前の前記フェライト仮焼体に、前記フェライト仮焼体 100 質量%に対して 2 質量%以下の Cr_2O_3 を添加する工程をさらに含むことを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、フェライト仮焼体およびフェライト焼結磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フェライト焼結磁石は最大エネルギー積が希土類系焼結磁石（例えば NdFeB 系焼結磁石）の 1/10 にすぎないが、主原料が安価な酸化鉄であることからコストパフォーマンスに優れており、化学的に極めて安定であるという特長を有している。そのため、各種モータやスピーカなど様々な用途に用いられており、世界的な生産重量は現在でも磁石材料の中で最大である。

【0003】

モータやスピーカなどフェライト焼結磁石が用いられている様々な用途の中で高性能材の要望が強いのは自動車電装用モータや家電用モータなどである。近年、希土類原料の価格高騰や調達リスクの顕在化を背景に、これまで希土類系焼結磁石しか用いられていなかった産業用モータや電気自動車用（EV、HV、PHV など）駆動モータ・発電機などにもフェライト焼結磁石の応用が検討されている。

【0004】

代表的なフェライト焼結磁石は、マグネトプランバイト構造を有する Sr フェライトであり、基本組成は $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ で表される。1990 年代後半に $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の Sr^{2+} の一部を La^{3+} で置換し、 Fe^{3+} の一部を Co^{2+} で置換した Sr-La-Co 系フェライト焼結磁石（以下、略して「 SrLaCo 磁石」という場合がある）が実用化されたことによりフェライト磁石の磁石特性は大きく向上した。また、2007 年には、磁石特性を更に向上させた Ca-La-Co 系フェライト焼結磁石（以下、略して「 CaLaCo 磁石」という場合がある）が開発され、現在実用化されている。

【0005】

ところで、フェライト焼結磁石は、大まかに、原料の混合、仮焼、粉碎、成形、焼成、加工という工程を経て製造される。一般に「仮焼」とは、混合原料を加熱することで、固相反応により、六方晶のマグネトプランバイト型（M 型）構造を有するフェライト相（フェライト化合物、M 相、という場合がある）を形成するプロセスを指し、仮焼によって得られたものを「仮焼体」と呼ぶ。

【0006】

従来から、仮焼体の段階でフェライト相の構成相比率（以下「相比率」という場合がある）を高める（好ましくは 100 質量%にする = M 相単相にする）ことが当たり前のよう
に実施されてきた。これにより、仮焼体を粉碎、成形、焼結することによって得られるフェライト焼結磁石においても M 相の相比率が高くなり、高い磁石特性が期待できるからである。つまり、フェライト相（M 相）以外のヘマタイト相（ Fe_2O_3 ）、オルソフェライト相（ LaFeO_3 など）及びスピネルフェライト相（ CoFe_2O_4 など）などは

10

20

30

40

50

異相であり、それらの異相は仮焼体には含まれない方がよいと考えられてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2020-155609号公報

【0008】

特許文献1には、Coの一部をZnで置換したCa-La-Co系フェライト焼結磁石において、ヘマタイト相を12～30質量%、Laオルソフェライト相を3～10質量%、スピネルフェライト相を5～10質量%含有する仮焼体粉末を用いてフェライト焼結磁石を製造する方法が記載されている。

10

【0009】

特許文献1に記載の発明は、要するに、Laの含有量が原子比で0.55を超え、Coの一部がZnで置換された特有な組成のCaLaCo磁石において、低温で仮焼された固相反応が完全に終了していない（固相反応の進行途中の）仮焼体を用いて、微量のSiO₂、CaOを添加して、成形、焼成することによって、同様な組成で、高温で仮焼された、固相反応が完全に終了した仮焼体を用いた場合と同等の磁石特性が得られるというものである（特許文献1段落0029など）。

【0010】

しかし、特許文献1に記載の発明による、Laの含有量が原子比で0.55を超え、Coの一部がZnで置換された特有な組成のCaLaCo磁石では、高い残留磁束密度（以下「B_r」という）は得られるものの、保磁力（以下「H_c」という）が低く、前記の産業用モータや電気自動車用駆動モータ・発電機などの用途に供するには十分な磁石特性とは言えない。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本開示の目的は、高い磁石特性を有するフェライト焼結磁石を得ることが可能なフェライト仮焼体および当該フェライト仮焼体を用いたフェライト焼結磁石の製造方法を提供することである。

【0012】

30

本発明者らは、CaLaCo磁石のさらなる高性能化について鋭意研究した。その結果、仮焼体はM相単相でなければならないという従来の考え方に反して、固相反応が完全に終了した仮焼体において、特定量のスピネルフェライト相が含有されていると、その仮焼体を用いて作製された焼結磁石の磁石特性が向上することを知見した。さらに、特定量含有されるスピネルフェライト相には、不純物として不可避に含有され磁石特性を低下させる傾向があるMnが、フェライト相（M相）より多く含有されていることを知見した。すなわち、スピネルフェライト相は、Mnを取り込んで無害化し、磁石特性を向上させる働きを有しており、仮焼体においてもはや異相ではなく必須不可欠な構成相であることを知見した。

【課題を解決するための手段】

40

【0013】

すなわち、本開示のフェライト仮焼体は、Ca、R、A、Fe及びCoの金属元素（Rは希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含む元素、AはSr及び/又はBa）を含む六方晶のM型マグネトプランバイト構造を有するフェライト相と、Coを含むスピネルフェライト相と、を有し、前記フェライト相を70質量%以上100質量%未満、前記スピネルフェライト相を0質量%超30質量%以下含有することを特徴とするフェライト仮焼体である。

【0014】

本開示のフェライト仮焼体において、更にLaオルソフェライト相が0質量%超3質量%未満含有されてもよい。

50

【0015】

本開示のフェライト仮焼体において、ヘマタイト相が実質的に含まれないことが好ましい。

【0016】

本開示のフェライト仮焼体において、前記スピネルフェライト相を5質量%以上30質量%以下含有することが好ましい。

【0017】

本開示のフェライト仮焼体において、前記スピネルフェライト相を5質量%以上25質量%以下含有することが好ましい。

【0018】

本開示のフェライト仮焼体において、前記スピネルフェライト相を10質量%以上20質量%以下含有することが好ましい。

10

【0019】

本開示のフェライト仮焼体において、仮焼体にはMnが含まれ、前記フェライト相中のMn含有量よりも前記スピネルフェライト相中のMn含有量の方が多いことが好ましい。

【0020】

本開示のフェライト仮焼体においては、前記スピネルフェライト相にのみMnが含まれることが好ましい。

【0021】

本開示のフェライト仮焼体において、前記スピネルフェライト相はCa、Fe、Co及びMnを含み、前記元素の合計量を100at%とした場合、

20

Ca：0at%超10at%以下、

Fe：80at%以上90at%以下、

Co：2at%以上15at%以下、及び

Mn：0at%超5at%以下、

の構成比率であることが好ましい。

【0022】

本開示のフェライト仮焼体において、前記フェライト相のCa、R、A、Fe及びCoの合計量を100at%とした場合、

Ca：2.0at%以上6.5at%以下、

30

R：2.0at%以上6.5at%以下、

A：0at%以上2at%以下、

Fe：83at%以上92at%以下、及び

Co：1.5at%以上6.5%以下、

の構成比率であることが好ましい。

【0023】

本開示のフェライト焼結磁石の製造方法は、本開示のフェライト仮焼体の粉末を成形して成形体を得る成形工程と、前記成形体を焼成して焼結体を得る焼成工程と、を含むフェライト焼結磁石の製造方法である。

【0024】

本開示のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記仮焼体は1250 以上1350 以下の温度で仮焼されることが好ましい。

40

【0025】

本開示のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記仮焼体は1280 以上1330 以下の温度で仮焼されることが好ましい。

【0026】

本開示のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記仮焼体は1290 以上1320 以下の温度で仮焼されることが好ましい。

【0027】

本開示のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記仮焼体はロータリーキルンによ

50

り仮焼されることが好ましい。

【0028】

本開示のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記仮焼体準備工程後、前記成形工程前に、前記仮焼体100質量%に対して0質量%を超え1.5質量%以下の SiO_2 を添加する工程をさらに含むことが好ましい。

【0029】

本開示のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記仮焼体準備工程後、前記成形工程前に、前記仮焼体100質量%に対して CaO 換算で0質量%を超え1.5質量%以下の CaCO_3 を添加する工程をさらに含むことが好ましい。

【0030】

本開示のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記仮焼体準備工程後、前記成形工程前に、前記仮焼体100質量%に対して2質量%以下の Cr_2O_3 を添加する工程をさらに含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0031】

本開示によれば、高い磁石特性を有するフェライト焼結磁石を得ることが可能なフェライト仮焼体および当該フェライト仮焼体を用いたフェライト焼結磁石の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0032】

1. フェライト仮焼体

本開示のフェライト仮焼体は、

Ca 、 R 、 A 、 Fe 及び Co の金属元素（ R は希土類元素の少なくとも1種であって La を必須に含む元素、 A は Sr 及び/又は Ba ）を含む六方晶のM型マグネトプランバイト構造を有するフェライト相と、 Co を含むスピネルフェライト相と、を有し、フェライト相を70質量%以上100質量%未満、スピネルフェライト相を0質量%超30質量%以下含有する。

【0033】

また、本開示のフェライト仮焼体は、更にオルソフェライト相を0質量%超3質量%未満含有する。そして、ヘマタイト相を実質的に含まない。

【0034】

フェライト仮焼体を構成する主相は、六方晶のマグネトプランバイト型（M型）構造を有するフェライト相である。一般に、磁性材料、特に焼結磁石は、複数の化合物から構成されて定義される。

【0035】

「六方晶のマグネトプランバイト型（M型）構造を有する」とは、一般的な条件でのフェライト仮焼体粉末のX線回折測定において、六方晶のマグネトプランバイト型（M型）構造のX線回折パターンが主として観察されることを言う。

【0036】

フェライト仮焼体中に含まれているフェライト相は、70質量%以上100質量%未満である。70質量%より少ない場合、高い B_r 及び H_{c_j} を得ることが出来ない。100質量%の場合、高い磁石特性を得ることが出来ない。

【0037】

$(\text{A}_m\text{Fe}_{3-m})\text{O}_4$ となる組成（ A は Co 、 Mn 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ca 等）のスピネルフェライト相は、等軸晶系のスピネル型構造を有する相である。フェライト仮焼体中に含まれているスピネルフェライト相の割合は0質量%超30質量%以下である。0質量%の場合、高い H_{c_j} を得ることが出来ない。30質量%より多い場合、高い B_r 及び H_{c_j} を得ることが出来ない。好ましくは5質量%以上30質量%以下であり、より好ましくは5質量%以上25質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以上20質量%以下である。

10

20

30

40

50

【0038】

オルソフェライト相 (LaFeO_3 など) は、ペロブスカイト構造を有する相で、本開示のフェライト仮焼体において異相であるが0質量%超3質量%未満の含有であれば、磁石特性への影響はほとんどない。3質量%以上になると異相の割合が多くなる(フェライト相の割合が少なくなる)ことから高い磁石特性を得ることが出来ない。

【0039】

ヘマタイト相 (Fe_2O_3) は、本開示のフェライト仮焼体において異相である。本開示のフェライト仮焼体ではヘマタイト相を実質的に含まない。実質的に含まないとは、X線回折では確認できない程度のことを言う。フェライト仮焼体中にヘマタイト相を含むと著しい磁石特性(特に飽和磁化)の低下を招く。

10

【0040】

また、各相に含まれる金属元素は、例えばFE-SEM(電界放射型走査電子顕微鏡)のEDS(エネルギー分散型X線分光法)分析で測定することができる。本開示のフェライト相は、Ca、R、A、Fe及びCoを含み、各元素の合計量(Ca、R、A、Fe及びCoの各元素の合計量)を100at%とした場合、
Ca: 2.0at%以上6.5at%以下、
R: 2.0at%以上6.5at%以下、
A: 0at%以上2at%以下、
Fe: 83at%以上92at%以下、及び
Co: 1.5at%以上6.5%以下、
の構成比率である。

20

【0041】

Caの含有量は2.0at%以上6.5at%以下が好ましい。2.0at%未満又は6.5at%を超えると高い磁石特性を得ることができない。

【0042】

Rの含有量は2.0at%以上6.5at%以下が好ましい。2.0at%未満又は6.5at%を超えると高い磁石特性を得ることができない。Rは希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含む元素である。La以外の希土類元素の含有量は原子比率でRの合計量の50%以下であるのが好ましい。

【0043】

30

A元素の含有量は、0at%以上2at%以下が好ましい。A元素は、Sr及び/又はBaである。A元素を含有しなくても本発明の効果が損なわれることはないが、A元素を添加することにより、仮焼体における結晶が微細化されアスペクト比が小さくなるため、磁石特性がさらに向上するという効果を得ることができる。A元素が2at%を超えると、高い磁石特性を得ることができない。

【0044】

Feの含有量は、83at%以上92at%以下が好ましい。83at%未満又は92at%を超えると高い磁石特性を得ることができない。

【0045】

Coの含有量は、1.5at%以上6.5%以下が好ましい。1.5at%未満又は6.5at%を超えると高い磁石特性を得ることができない。

40

【0046】

また、スピネルフェライト相はCa、Fe、Co及びMnを含み、各元素の合計量(Ca、Fe、Co及びMnの各元素の合計量)を100at%とした場合、
Ca: 0at%超10at%以下、
Fe: 80at%以上90at%以下、
Co: 2at%以上15at%以下、及び
Mn: 0at%超5at%以下、
の構成比率である。

【0047】

50

C aの含有量は0 a t %超5 a t %以下が好ましい。2 . 0 a t %未満又は6 . 5 a t %を超えると高い磁石特性を得ることができない。

【0048】

F e元素の含有量は、80 a t %以上90 a t %以下が好ましい。80 a t %未満又は90 a t %を超えると高い磁石特性を得ることができない。

【0049】

C o元素の含有量は、2 a t %以上15 a t %以下が好ましい。1 . 5 a t %未満又は6 . 5 a t %を超えると高い磁石特性を得ることができない。

【0050】

M n元素の含有量は、0 a t %超5 a t %以下が好ましい。0 a t %又は5 a t %を超えると高い磁石特性を得ることができない。

10

【0051】

M nは原料粉末であるF e化合物に不可避不純物として含有されている。M nがフェライト相中に含有される場合、磁石特性の低下を引き起こすが、フェライト相中のM n含有量よりもスピネルフェライト相中のM n含有量の方が多くなることで高い磁石特性を得ることができる。より好ましくはフェライト相にM nが含まれず、スピネルフェライト相のみに含有される。なお、M nは不可避不純物として含有される場合に限られず、意図的に添加される場合も含まれる。

【0052】

また、フェライト相とスピネルフェライト相を含む本開示のフェライト仮焼体全体の金属元素の原子比を一般式で示すと以下のように表すことができる。

20

C a、R、A、F e及びC oの金属元素（Rは希土類元素の少なくとも1種であってL aを必須に含む元素、AはS r及び／又はB a）の原子比を示す一般式： $C a_{1-x-y} R_x A_y F e_{2n-z} C o_z$ において、前記x、y及びz、並びにn（2nはモル比であって、 $2n = (F e + C o) / (C a + R + A)$ で表される）が、

$0.3 \leq 1-x-y \leq 0.65$ 、

$0.3 \leq x \leq 0.65$ 、

$0 \leq y \leq 0.2$ 、

$0.25 \leq z \leq 0.65$ 、及び

$4.5 \leq n \leq 7$ 、を満足し、

30

M n O換算で0質量%超0.5質量%以下のM nを含有する。

【0053】

なお、前記一般式は、金属元素の原子比で示したが、酸素（O）を含む組成は、一般式： $C a_{1-x-y} R_x A_y F e_{2n-z} C o_z O$ で表される。酸素のモル数は基本的には19であるが、F e及びC oの価数、x、y及びzやnの値などによって異なってくる。また、還元性雰囲気中で焼成した場合の酸素の空孔（ベイクンシー）、フェライト相におけるF eの価数の変化、C oの価数の変化等により金属元素に対する酸素の比率が変化する。従って、実際の酸素の原子比は19からずれる場合がある。そのため、本開示においては、最も組成が特定し易い金属元素の原子比で組成を表記している。

【0054】

40

上述した本開示のフェライト仮焼体粉末の製造方法を含む、本開示のフェライト焼結磁石の製造方法の一例を以下に説明する。

【0055】

2. フェライト焼結磁石の製造方法

原料粉末としては、価数にかかわらず、それぞれの金属の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、塩化物等の化合物を使用することができる。原料粉末を溶解した溶液であってもよい。C aの化合物としては、C aの炭酸塩、酸化物、塩化物等が挙げられる。Rの化合物としては、L a₂O₃等の希土類酸化物、L a（OH）₃等の希土類水酸化物、L a₂（CO₃）₃・8H₂O等の希土類炭酸塩等が挙げられる。A元素の化合物としては、S rおよび／またはB aの炭酸塩、酸化物、塩化物等が挙げられる。F eの化合物としては、酸

50

化鉄、水酸化鉄、塩化鉄、ミルスケール等が挙げられる。Coの化合物としては、CoO、Co₃O₄等の酸化物、CoOOH、Co(OH)₂等の水酸化物、CoCO₃等の炭酸塩、及び $m_2\text{CoCO}_3 \cdot m_3\text{Co(OH)}_2 \cdot m_4\text{H}_2\text{O}$ 等の塩基性炭酸塩(m_2 、 m_3 、 m_4 は正の数である)が挙げられる。なお、MnはFeの化合物中に不可避的不純物として、あるいは添加物として含まれている。

【0056】

仮焼時の反応促進のため、必要に応じてB₂O₃、H₃BO₃等のB(硼素)を含む化合物を1質量%程度まで添加してもよい。特にH₃BO₃の添加は、磁石特性の向上に有効である。H₃BO₃の添加量は0.3質量%以下であるのが好ましく、0.1質量%程度が最も好ましい。H₃BO₃は、焼成時に結晶粒の形状やサイズを制御する効果も有するため、仮焼後(微粉碎前や焼成前)に添加してもよく、仮焼前及び仮焼後の両方で添加してもよい。

10

【0057】

上述した本開示のフェライト仮焼体の成分、組成を満足する原料粉末を混合し、混合原料粉末とする。原料粉末の配合、混合は、湿式及び乾式のいずれで行ってもよい。スチールボール等の媒体とともに攪拌すると原料粉末をより均一に混合することができる。湿式の場合は、分散媒に水を用いるのが好ましい。原料粉末の分散性を高める目的でポリカルボン酸アンモニウム、グルコン酸カルシウム等の公知の分散剤を用いてもよい。混合した原料スラリーはそのまま仮焼してもよいし、原料スラリーを脱水した後、仮焼してもよい。

【0058】

20

乾式混合又は湿式混合することによって得られた混合原料粉末は、連続式又はバッチ式の電気炉やガス炉等を用いて加熱することで、固相反応により、六方晶のマグネトブラナイト型(M型)構造のフェライト化合物を形成する。このプロセスを「仮焼」と呼び、得られた化合物を「仮焼体」と呼ぶ。

【0059】

例えば連続式のガス炉であるロータリーキルンを用いて仮焼する場合、仮焼温度が1250未満では仮焼体中のスピネルフェライト相の形成量が不十分なため、磁石特性が低くなる。一方、仮焼温度が1350を超えるとスピネルフェライト相が30質量%より多くなるため磁石特性が低くなる。従って、仮焼温度は1250以上1350以下の温度であるとよい。より好ましくは1280以上1330以下がよく、1290以上1320以下が更に好ましい。

30

【0060】

粉碎工程では、前記仮焼体をハンマーミル等によって粉碎(粗粉碎)後、振動ミル、ジェットミル、ボールミル、アトライター等によって粉碎(微粉碎)し、粉碎粉末とする。前記粉碎粉末の平均粒径は0.4µm~1.2µm程度にするのが好ましい。磁石特性の向上を重視する場合は、0.4µm~0.7µm程度にするのが好ましい。製造コスト(粉碎時間短縮、プレスサイクル短縮など)を重視する場合は、0.7µm~1.2µm程度にするのが好ましい。なお、本開示においては、粉体比表面積測定装置(例えば島津製作所製SS-100)などを用いて空気透過法によって測定した値を粉体の平均粒径(平均粒度)という。

40

【0061】

粉碎工程は乾式粉碎及び湿式粉碎のいずれでもよく、双方を組み合わせてもよい。湿式粉碎の場合は、分散媒として水及び/又は非水系溶剤(アセトン、エタノール、キシレン等の有機溶剤)を用いて行う。典型的には、水(分散媒)と仮焼体とを含むスラリーを生成する。スラリーには公知の分散剤及び/又は界面活性剤を固形分比率で0.2~2質量%を添加してもよい。湿式粉碎後は、スラリーを濃縮してもよい。

【0062】

以上のような工程を経ることによって、本開示のフェライト仮焼体の粉末を得ることができる。引き続き、本開示のフェライト焼結磁石の製造方法を説明する。

【0063】

50

成形工程は、粉碎工程後のスラリーを、分散媒を除去しながら磁界中又は無磁界中でプレス成形する。磁界中でプレス成形することにより、粉末粒子の結晶方位を整列（配向）させることができ、磁石特性を飛躍的に向上させることができる。さらに、配向を向上させるために、成形前のスラリーに分散剤及び潤滑剤をそれぞれ0.1～1質量%添加してもよい。また成形前にスラリーを必要に応じて濃縮してもよい。濃縮は遠心分離、フィルタープレス等により行うのが好ましい。

【0064】

前記仮焼工程後、成形工程前に、仮焼体又はその粉碎粉末に焼結助剤を添加する。焼結助剤としては SiO_2 のみ、あるいは SiO_2 と CaCO_3 の両方、 SiO_2 と CaCO_3 に加え Cr_2O_3 を添加することができる。 SiO_2 の添加量は、添加する対象となる仮焼体又はその粉碎粉末100質量%に対して0質量%より多く、1.5質量%以下が好ましい。 SiO_2 を添加しない場合、 H_c が低下してしまう。 SiO_2 の添加量は、0.4～0.7質量%がより好ましい。

10

【0065】

CaCO_3 の添加量は、添加する対象となる仮焼体又はその粉碎粉末100質量%に対して CaO 換算で0質量%より多く、1.5質量%以下が好ましい。 CaCO_3 を添加しない場合、 H_c が低下してしまう。 CaCO_3 の添加量は、0.4質量%以上、0.0.6質量%以下がより好ましい。

【0066】

Cr_2O_3 の添加量は、添加する対象となる仮焼体又はその粉碎粉末100質量%に対して2質量%以下が好ましい。2質量%より多い場合、 B_r が著しく低下してしまう。 Cr_2O_3 の添加量は、1.5質量%以下がより好ましい。

20

【0067】

焼結助剤の添加は、例えば、仮焼工程によって得られた仮焼体に添加した後、粉碎工程を実施する、粉碎工程の途中で添加する、又は粉碎工程後の微粉碎粉末に添加、混合した後成形工程を実施する、などの方法を採用することができる。焼結助剤として、 SiO_2 、 CaCO_3 及び Cr_2O_3 の他に、 Al_2O_3 等を添加してもよい。

【0068】

なお、本開示においては、 CaCO_3 の添加量は全て CaO 換算で表記する。 CaO 換算での添加量から CaCO_3 の添加量は、式： $(\text{CaCO}_3 \text{の分子量} \times \text{CaO換算での添加量}) / \text{CaOの分子量}$ によって求めることができる。例えば、 CaO 換算で0.5質量%の CaCO_3 を添加する場合、 $\{ (40.08 [\text{Caの原子量}] + 12.01 [\text{Cの原子量}] + 48.00 [\text{Oの原子量} \times 3]) = 100.09 [\text{CaCO}_3 \text{の分子量}] \} \times 0.5 \text{質量\%} [\text{CaO換算での添加量}] \} / (40.08 [\text{Caの原子量}] + 16.00 [\text{Oの原子量}] = 56.08 [\text{CaOの分子量}]) = 0.892 \text{質量\%} [\text{CaCO}_3 \text{の添加量}]$ 、となる。

30

【0069】

プレス成形により得られた成形体を、必要に応じて脱脂した後、焼成(焼結)する。焼成は電気炉、ガス炉等を用いて行う。焼成は酸素濃度が10体積%以上の雰囲気中で行うことが好ましい。より好ましくは20体積%以上であり、最も好ましくは100体積%である。焼成温度は1150～1250が好ましい。焼成時間は0時間(焼成温度での保持無し)～2時間が好ましい。

40

【0070】

焼成工程の昇温時において、室温から1100までの温度範囲における平均昇温速度を400/時以上1000/時以下で昇温し、1100から焼成温度までの温度範囲における平均昇温速度を1/分以上10/分以下で昇温するとよい。また、焼成工程の焼成時間キープ後(保持無しの場合も含む)の降温時において、焼成温度から800までの温度範囲における平均降温速度を300/時以上とすると、磁石特性がより向上するため好ましい。なお、これらの効果は、前記降温速度のみ採用することで得ることができるが、前記昇温速度と降温速度の両方を採用する方がより好ましい。また、温度を

50

記載する場合は全て被熱処理物の温度を指す。温度の測定は、焼成炉内の被熱処理物に R 熱電対を接触させることにより測定する。

【 0 0 7 1 】

焼成工程の後には、加工工程、洗浄工程、検査工程等の公知の製造プロセスを経て、最終的にフェライト焼結磁石を製造する。

【 実施例 】

【 0 0 7 2 】

本開示を実施例によりさらに詳細に説明するが、本開示はそれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 3 】

10

実験例 1

一般式 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}$ となるように CaCO_3 粉末、 La_2O_3 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 Co_3O_4 粉末を所定の組成で秤量し、秤量後の粉末の合計 100 質量% に対して H_3BO_3 粉末を 0.12 質量% 添加後、それぞれアトライターで混合した後、混合スラリーを得た。なお、 Fe_2O_3 粉末中に不可避不純物として Mn が含まれている。

【 0 0 7 4 】

得られた混合スラリーは、大気中において表 1 に示す仮焼温度で仮焼し、8 種類の仮焼体を得た。試料 No. 1 ~ 7 はロータリーキルンで仮焼し、比較例として試料 No. 8 は箱型炉（バッチ式の電気炉）で仮焼した。そして、得られた各仮焼体を小型ミルで粗粉碎して 8 種類の粗粉碎粉末を得た。

20

【 0 0 7 5 】

8 種類の粗粉碎粉末中に含まれる構成相の相比率（質量%）を求めた。その結果を表 1 に示す。なお、その相比率は、X 線回折装置（Bruker AXS 製 D8 ADVANCE TXS）を用いて X 線回折を行い、得られた X 線回折パターンをリートベルト解析して求めた。

【 0 0 7 6 】

8 種類の粗粉碎粉末 100 質量% に対して、表 1 に示す CaCO_3 （添加量は CaO 換算）及び SiO_2 を添加し、水を分散媒とした湿式ボールミルで微粉碎し、微粉碎スラリーを得た。平均粒度（粉体比表面積測定装置（島津製作所製 SS-100）を用いて空気透過法により測定）がそれぞれ表 1 に示す粒度になるまで微粉碎した。

30

【 0 0 7 7 】

各微粉碎スラリーを、分散媒を除去しながら、加圧方向と磁界方向とが平行である平行磁界成形機（縦磁界成形機）を用い、約 1 T の磁界を印加しながら約 2.4 MPa の圧力で成形し、8 種類の成形体を得た。

【 0 0 7 8 】

得られた各成形体を焼結炉内に挿入し、大気中で、1100 °C まで昇温速度 400 °C / 分で昇温し、1100 °C から表 1 に示す焼成温度まで 1 °C / 分で昇温した後、1 時間焼成し、10 L / 分の空気を送りながら表 1 に示す焼成温度から室温まで平均降温速度 300 °C / 分で降温して冷却することにより 8 種類のフェライト焼結磁石を得た。得られたフェ

40

ライト焼結磁石の B_r 、 H_{cJ} 及び H_k / H_{cJ} の測定結果を表 1 に示す。表 1 において試料 No. の横に * 印を付していない試料 No. 1 ~ 7 が本開示の実施形態に基づく実験例であり、* 印を付した試料 No. 8 は本開示の実施形態を満足しない実験例（比較例）である。なお、表 1 における H_k は、J（磁化の大きさ）- H（磁界の強さ）曲線の第 2 象限において、J が $0.95 \times J_r$ （ J_r は残留磁化、 $J_r = B_r$ ）の値になる位置の H の値である。

【 0 0 7 9 】

【表 1】

試料 No.	仮焼温度 [°C]	粉末の相比率[質量%]			CaCO ₃ 添加量 [質量%]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	粒度 [μm]	焼成温度 [°C]	B _r [T]	H _{cJ} [kA/m]	H _k /H _{cJ} (%)
		M相	スピネル相	Laオリソ フェライト相							
1	1330	74	24	2	0.500	0.625	0.81	1210	0.455	411	86
2	1320	80	18	2	0.500	0.575	0.73	1210	0.460	420	90
3	1320	80	18	2	0.500	0.625	0.83	1210	0.455	421	86
4	1310	85	14	1	0.500	0.475	0.83	1210	0.456	432	82
5	1310	85	14	1	0.500	0.475	0.72	1220	0.459	426	84
6	1295	89	10	1	0.500	0.600	0.77	1210	0.455	422	86
7	1280	93	6	1	0.500	0.550	0.70	1210	0.459	407	87
8*	1300	100	0	0	0.450	0.400	0.81	1210	0.455	395	86

10

【0080】

スピネルフェライト相が0質量%の仮焼体粉末を用いた試料No. 8の磁石特性と、スピネルフェライト相を含有する仮焼体粉末を用いた試料No. 1～7の磁石特性を比較すると、試料No. 1～7のB_rは同程度の特性が得られ、H_{cJ}はいずれも400kA/m以上と高い特性が得られた。更に、試料No. 2～6に示すスピネルフェライト相が10質量%以上20質量%以下の場合はH_{cJ}の値が420kA/m以上と、非常に高い特性が得られた。

【0081】

20

また、試料No. 1～7の結果から、高い磁石特性が得られる仮焼温度は1250以上1350以下であり、試料No. 2～6の結果からより高い磁石特性が得られる仮焼温度は1290以上1320以下であるとわかる。

【0082】

実験例2

一般式Ca_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}となるようにCaCO₃粉末、La₂O₃粉末、Fe₂O₃粉末、Co₃O₄粉末を所定の組成で秤量し、秤量後の粉末の合計100質量%に対してH₃BO₃粉末を0.12質量%添加後、それぞれアトライターで混合した後、混合スラリーを得た。なお、Fe₂O₃粉末中に不可避不純物としてMnが含まれている。

30

【0083】

得られた混合スラリーは、大気中においてロータリーキルンを用いて表2に示す仮焼温度で仮焼し、10種類の仮焼体を得た。そして、得られた各仮焼体を小型ミルで粗粉碎して10種類の粗粉碎粉末を得た。

【0084】

10種類の粗粉碎粉末中に含まれる構成相の相比率(質量%)を実験例1と同様の方法で求め、確認した。仮焼温度1310の試料No. 9～13は、スピネルフェライト相を12質量%含有し、仮焼温度1330の試料No. 14～18は、スピネルフェライト相を25質量%含有していることを確認した。

【0085】

40

試料No. 9～18の粗粉碎粉末のフェライト相に含有する各元素の合計量(Ca、La、Fe及びCoの各元素の合計量)を100at%とした場合の各元素の構成比率(at%)と、スピネルフェライト相に含有する各元素の合計量(Ca、Fe、Co及びMnの各元素の合計量)を100at%とした場合の各元素の構成比率(at%)を調べるため、Fe-SEM(電界放射型走査電子顕微鏡)を用いてEDS(エネルギー分散型X線分光法)分析し、測定した。その結果を表2に示す。

【0086】

50

【表 2】

試料 No.	仮焼温度 [°C]	フェライト相 (at%)					スピネル相 (at%)			
		Ca	La	Fe	Co	Mn	Ca	Fe	Co	Mn
9	1310	3.1	4.8	90.3	1.8	0	4.5	86.5	8.0	1.0
10	1310	2.8	4.9	90.6	1.7	0	4.6	86.7	7.8	0.9
11	1310	3.2	4.7	90.3	1.8	0	4.6	86.5	7.8	1.0
12	1310	3.0	4.9	90.4	1.7	0	4.4	87.0	7.5	1.0
13	1310	2.9	4.9	90.3	1.9	0	4.8	83.6	10.3	1.2
14	1330	2.7	5.1	90.8	1.4	0	4.6	89.3	5.3	0.7
15	1330	2.7	5.1	91.0	1.2	0	4.2	89.5	5.5	0.7
16	1330	2.5	5.3	90.7	1.5	0	4.5	89.4	5.4	0.7
17	1330	2.8	5.0	90.5	1.7	0	4.7	87.7	6.7	0.9
18	1330	2.8	5.1	90.4	1.7	0	4.7	87.7	6.8	0.8

【0087】

試料 No. 9 ~ 18 の全てにおいてスピネルフェライト相に Mn が含まれ、フェライト相には Mn が含まれないことが分かった。このことから、仮焼体にスピネルフェライト相を形成させることにより、磁石特性の低下を引き起こす Mn をスピネルフェライト相に含有させ、フェライト相に含まれることを抑制する効果があると考えられ、その結果、高い磁石特性のフェライト焼結磁石が得られたと考えられる。

【0088】

実験例 3

一般式 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}$ となるように CaCO_3 粉末、 La_2O_3 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 Co_3O_4 粉末を所定の組成で秤量し、秤量後の粉末の合計 100 質量% に対して H_3BO_3 粉末を 0.12 質量% 添加後、それぞれアトライターで混合した後、混合スラリーを得た。なお、 Fe_2O_3 粉末中に不可避不純物として Mn が含まれている。

【0089】

得られた混合スラリーは、大気中において表 3 に示す仮焼温度で仮焼し、仮焼体を得た。いずれもロータリーキルンで仮焼した。そして、得られた各仮焼体を小型ミルで粗粉碎して粗粉碎粉末を得た。

【0090】

粗粉碎粉末中に含まれる構成相の相比率（質量%）を求めた。その結果を表 3 に示す。なお、その構成相の相比率は実験例 1 と同様に求めた。

【0091】

粗粉碎粉末 100 質量% に対して、表 3 に示す CaCO_3 （添加量は CaO 換算）及び SiO_2 を添加し、水を分散媒とした湿式ボールミルで微粉碎し、7 種類の微粉碎スラリーを得た。平均粒度（実験例 1 と同様に測定）がそれぞれ表 3 に示す粒度になるまで微粉碎した。

【0092】

各微粉碎スラリーを用いて実験例 1 と同様に成形し、7 種類の成形体を得た。

【0093】

得られた各成形体を焼結炉内に挿入し、大気中で、1100℃ まで昇温速度 400℃/分 で昇温し、1100℃ から表 3 に示す焼成温度まで 1℃/分 で昇温した後、1 時間焼成し、10L/分の空気を送りながら表 3 に示す焼成温度から室温まで平均降温速度 300℃/分 で降温して冷却することにより 7 種類のフェライト焼結磁石を得た。得られたフェライト焼結磁石の B_r 、 H_{cJ} 及び H_{kJ}/H_{cJ} の測定結果を表 3 に示す。

【0094】

10

20

30

40

50

【表 3】

試料 No.	仮焼温度 [°C]	粉末の相比率 [質量%]			CaCO ₃ 添加量 [質量%]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	粒度 [μm]	焼成温度 [°C]	B _r [T]	H _{cJ} [kA/m]	H _k /H _{cJ} [%]
		M相	スピネル相	La ₂ O ₃ フェライト相							
19	1320	80	18	2	0.50	0.475	0.83	1210	0.454	429	91.3
20	1320	80	18	2	0.50	0.500	0.83	1210	0.450	425	88.2
21	1320	80	18	2	0.50	0.500	0.71	1210	0.455	423	87.4
22	1320	80	18	2	0.50	0.625	0.83	1210	0.455	421	96.2
23	1310	82	16	2	0.50	0.600	0.78	1210	0.455	425	87.6
24	1310	85	14	1	0.50	0.450	0.82	1210	0.455	422	92.9
25	1310	85	14	1	0.50	0.475	0.82	1210	0.453	429	88.8

10

【0095】

試料No. 19～25の結果から、仮焼温度が1290 以上1320 以下の範囲内であるため、スピネルフェライト相が10質量%以上20質量%以下であり、H_{cJ}の値が420 kA/m以上と非常に高い特性が得られた。

【0096】

実験例 4

一般式Ca_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}となるようにCaCO₃粉末、La₂O₃粉末、Fe₂O₃粉末、Co₃O₄粉末を所定の組成で秤量し、秤量後の粉末の合計100質量%に対してH₃BO₃粉末を0.12質量%添加後、それぞれアトライターで混合した後、混合原料スラリーを得た。なお、Fe₂O₃粉末中に不可避不純物としてMnが含まれている。

20

【0097】

得られた混合原料スラリーは、大気中において表4に示す仮焼温度で仮焼し、18種類の仮焼体を得た。いずれもロータリーキルンで仮焼した。そして、得られた各仮焼体を粗粉碎して18種類の粗粉碎粉末を得た。

【0098】

18種類の粗粉碎粉末中に含まれる構成相の比率(%)を求めた。その結果を表4に示す。なお、その相比率は実験例1と同様に求めた。

【0099】

18種類の粗粉碎粉末100質量%に対して、表3に示すCaCO₃(添加量はCaO換算)、SiO₂及びCr₂O₃を添加し、水を分散媒とした湿式ボールミルで微粉碎し、微粉碎スラリーを得た。平均粒度(実験例1と同様に測定)がそれぞれ表4に示す粒度になるまで微粉碎した。

30

【0100】

各微粉碎スラリーを用いて実験例1と同様に成形し、18種類の成形体を得た。

【0101】

得られた各成形体を焼結炉内に挿入し、大気中で、1100 まで昇温速度400 /時で昇温し、1100 から表1に示す焼成温度まで1 /分で昇温した後、1時間焼成し、10L/分の空気を送りながら表4に示す焼成温度から800 まで平均降温速度300 /時で降温し、その後室温まで8.5時間かけて冷却することにより18種類のフェライト焼結磁石を得た。得られたフェライト焼結磁石のB_r、H_{cJ}及びH_k/H_{cJ}の測定結果を表4に示す。

40

【0102】

50

【表 4】

試料 No.	仮焼温度 [°C]	粉末の相比率 [質量%]			CaCO ₃ 添加量 [質量%]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	Cr ₂ O ₃ 添加量 [質量%]	粒度 [μm]	焼成温度 [°C]	B _r [T]	H _{cJ} [kA/m]	H _k /H _{cJ} [%]
		M相	スピネル相	LaOlソ フェライト相								
26	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.00	0.78	1200	0.434	429	80.8
27	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.50	0.78	1200	0.425	446	78.1
28	1310	80	18	2	0.45	0.625	0.00	0.77	1210	0.455	432	83.2
29	1310	80	18	2	0.45	0.625	0.50	0.80	1210	0.447	439	81.5
30	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.00	0.78	1210	0.437	453	78.0
31	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.50	0.78	1210	0.428	458	76.6
32	1310	80	18	2	0.45	0.625	0.00	0.77	1220	0.458	439	82.2
33	1310	80	18	2	0.45	0.625	0.50	0.80	1220	0.449	462	78.7
34	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.00	0.78	1220	0.441	473	74.6
35	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.50	0.78	1220	0.433	479	74.3
36	1310	80	18	2	0.45	0.625	0.00	0.77	1230	0.459	462	76.8
37	1310	80	18	2	0.45	0.625	0.50	0.80	1230	0.451	479	75.3
38	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.00	0.78	1230	0.442	489	72.3
39	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.50	0.78	1230	0.433	499	73.3
40	1310	80	18	2	0.45	0.625	0.00	0.77	1240	0.461	429	35.9
41	1310	80	18	2	0.45	0.625	0.50	0.80	1240	0.453	453	31.9
42	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.00	0.78	1240	0.445	466	23.9
43	1310	80	18	2	0.45	0.625	1.50	0.78	1240	0.437	485	44.4

10

【0103】

試料No. 26～43の結果から、CaCO₃及びSiO₂に加えてCr₂O₃を添加することで、添加しない場合よりも高いH_{cJ}を得ることができるが、いずれの場合であっても仮焼温度が1290℃以上1320℃以下の範囲内であるため、スピネルフェライト相が10質量%以上20質量%以下であり、H_{cJ}の値が420 kA/m以上と非常に高い特性が得られた。

20

【産業上の利用可能性】

【0104】

本開示によれば、高い磁石特性を有するフェライト焼結磁石を得ることが可能となるので、提供されたフェライト焼結磁石は各種モータなどに好適に利用することができる。

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 3 1 1 5 3 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 1 3 6 1 8 (J P , A)
 特開 2 0 2 0 - 1 5 5 6 0 9 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 7 7 8 1 1 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 1 / 1 1 1 7 5 6 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 0 1 F 1 / 1 0
 H 0 1 F 4 1 / 0 2
 C 0 1 G 4 9 / 0 0
 C 0 4 B 3 5 / 4 0