

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/112406

発行日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(43) 国際公開日 平成26年7月24日(2014.7.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01F 1/04 (2006.01)	H01F 1/04	Z 4K018
H01F 1/08 (2006.01)	H01F 1/08	A 5E040
H01F 41/02 (2006.01)	H01F 41/02	G 5E062
C22C 29/16 (2006.01)	C22C 29/16	H
C22C 1/05 (2006.01)	C22C 1/05	L

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2014-535840 (P2014-535840)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2014/050078
 (22) 国際出願日 平成26年1月7日(2014.1.7)
 (11) 特許番号 特許第5681839号 (P5681839)
 (45) 特許公報発行日 平成27年3月11日(2015.3.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-5507 (P2013-5507)
 (32) 優先日 平成25年1月16日(2013.1.16)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

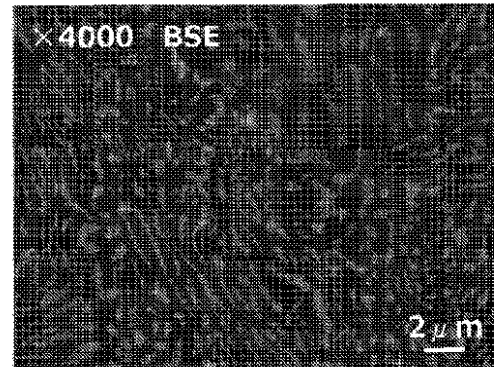
(71) 出願人 503360115
 国立研究開発法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100124291
 弁理士 石田 悟
 (74) 代理人 100161425
 弁理士 大森 鉄平
 (72) 発明者 杉本 諭
 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-0
 2 国立大学法人東北大学大学院工学研究
 科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性材料及び磁性材料の製造方法

(57) 【要約】

磁性材料は、内部組織が少なくとも第1相及び第2相に相分離している。第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有している。第1相及び第2相がMn、Sn及びNを含むことにより、保磁力等の磁気特性を向上させた磁性材料を得ることができる。また、この磁性材料を構成する元素に希土類元素が含まれない場合には、耐蝕性を有する磁性材料を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部組織が少なくとも第 1 相及び第 2 相に相分離しており、前記第 1 相及び前記第 2 相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有し、前記第 1 相及び前記第 2 相が Mn、Sn 及び N を含む磁性材料。

【請求項 2】

Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 及び Al のうち少なくとも 1 以上を構成元素として更に含む、請求項 1 に記載の磁性材料。

【請求項 3】

組成式 $(Mn_a Sn_b X_c)_{100-d} N_d$ で表され、
 $a + b + c = 100$ 、 $30 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、かつ、 $10 \leq d$ であり、

元素 X は、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 に記載の磁性材料。

【請求項 4】

前記第 1 相は少なくとも $Mn_4 N$ 又は $Mn_3 Sn N$ を含む請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の磁性材料。

【請求項 5】

前記第 2 相は少なくとも Mn 又は Mn を含む請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の磁性材料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の磁性材料を製造する方法であって、
 窒素を除く金属構成元素を溶解し合金化する溶解ステップと、
 前記溶解ステップによって得られた合金を粉末化する粉末化ステップと、
 前記粉末化ステップによって得られる粉末を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、
 を含む前記磁性材料の製造方法。

【請求項 7】

前記粉末化ステップによって得られる粉末を圧縮成形する成形ステップをさらに含み、
 前記熱処理ステップは、前記成形ステップによって得られる成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する請求項 6 に記載の前記磁性材料の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の磁性材料を製造する方法であって、
 前記磁性材料を構成する元素を含む窒化物粉末又は金属粉末を混合する混合ステップと、
 前記混合ステップによって混合された粉末を圧縮成形する成形ステップと、
 前記成形ステップによって成形された成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、
 を含む前記磁性材料の製造方法。

【請求項 9】

前記熱処理ステップでは、磁場中で熱処理を行う請求項 6 ~ 8 の何れか一項に記載の磁性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁性材料及び磁性材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、遷移金属をベースとした合金系磁石が知られている（例えば、非特許文献 1）。非特許文献 1 には、FeCo 等の粒子を非磁性中に分散させることにより、形状磁気異方

10

20

30

40

50

性に起因して40～80kA/m程度の保磁力が発現することが記載されている。また、形状磁気異方性に起因した保磁力を有する磁石として、Fe、Al、Ni、Co、Cu、Tiを基本とする多元系合金の磁石（アルニコ磁石）が記載されており、その保磁力は、40～130kA/m程度である。また、磁気異方性に起因して保磁力が発現する化合物としてBaO・6Fe₂O₃やSrO・6Fe₂O₃などのM型フェライト化合物が記載されている。

【0003】

一方、希土類元素などの4f電子を有する元素、又は、Gaなどの半金属元素と、Fe、Co、Ni、Mnなどの遷移金属元素との化合物を利用した希土類磁石が知られている（例えば、特許文献1）。特許文献1には、希土類磁石は、一般的な永久磁石であるフェライト等に比べて保磁力等の磁気特性が優れていると記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-14600号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】佐川真人編「永久磁石 材料科学と応用」株式会社アグネ技術センター、2007年9月15日、p.170、p.174、p.194

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記特許文献1に記載される希土類磁石等、希土類元素を用いた磁性材料は、一般に耐蝕性が低いため、コーティングを施さなければならない。また、希土類元素などのレアメタルを材料として用いることはコスト高の原因となる。

【0007】

このため、本技術分野では、耐蝕性を損なうことなく磁気特性を向上させることができる磁性材料が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一側面に係る磁性材料は、内部組織が少なくとも第1相及び第2相に相分離しており、第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有し、第1相及び第2相がMn、Sn及びNを含む。

30

【0009】

この磁性材料によれば、内部組織が少なくとも第1相及び第2相に相分離し、第1相及び第2相がMn、Sn及びNを構成元素として含むように分離する。第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有する。例えば、相分離により第1相が主にMn₄N（ペロブスカイト構造）又はMn₃SnN（ペロブスカイト構造）を含み、第2相が主にMn又はMnを含むように2相に分離した場合には、保磁力を向上させた磁性材料を得ることができる。さらに、希土類元素を磁性材料に含むことなく保磁力を向上させることができるので、保磁力を向上させることと耐蝕性を有することを両立させることができる。よって、耐蝕性を損なうことなく保磁力等の磁気特性を向上させることができる。

40

【0010】

一実施形態では、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlのうち少なくとも1以上を構成元素として更に含んで構成されていてもよい。第1相に含まれるMn₄N又はMn₃SnNを構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlのうち少なくとも1以上の元素と置換される。これらの元素を含むことで、磁性材料の磁気特性をさらに向上させることができる。

50

【0011】

一実施形態では、組成式 $(Mn_a Sn_b X_c)_{100-d} N_d$ で表され、 $a + b + c = 100 - d$ 、 $0 \leq d \leq 100$ 、 $0 \leq a \leq 90$ 、 $0 \leq b \leq 35$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、かつ、 $0 \leq d \leq 100$ であり、元素 X は、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。このような組成とすることで、耐蝕性を損なうことなく磁性材料の磁気特性をさらに向上させることができる。

【0012】

本発明の一側面に係る磁性材料の製造方法は、上述した磁性材料を製造する方法であって、窒素を除く金属構成元素を溶解し合金化する溶解ステップと、前記溶解ステップによって得られた合金を粉末化する粉末化ステップと、前記粉末化ステップによって得られる粉末を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、を含む。

10

【0013】

この製造方法では、まず、溶解ステップにおいて、磁性材料を構成する元素のうち N を除く元素が溶解され、金属の合金が得られる。そして、粉末化ステップでは、溶解ステップで得られる金属の合金が粉末化される。さらに、熱処理ステップでは、粉末化ステップによって得られる合金の粉末が窒素源を含有する雰囲気内で熱処理され、焼結体となる。また、溶解ステップにおいて、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、Mn 及び Sn とと一緒に溶解された場合には、 $Mn_4 N$ 又は $Mn_3 Sn N$ を構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と置換された磁性材料が得られる。このように、磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。さらに、希土類元素を磁性材料に含むことなく磁性材料を製造することができるので、保磁力を向上させることと耐蝕性を有することを両立させた磁性材料を製造することができる。よって、耐蝕性を損なうことなく保磁力等の磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。

20

【0014】

一実施形態では、粉末化ステップによって得られる粉末を圧縮成形する成形ステップをさらに含み、熱処理ステップは、成形ステップによって得られる成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理してもよい。このように構成すると、粉末を圧縮成形されたバルク体の磁性材料を製造することができる。

30

【0015】

本発明の他の側面に係る磁性材料の製造方法は、上述した磁性材料を製造する方法であって、磁性材料を構成する元素を含む窒化物粉末又は金属粉末を混合する混合ステップと、混合ステップによって混合された粉末を圧縮成形する成形ステップと、成形ステップによって成形された成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、を含む。

【0016】

この製造方法では、まず、混合ステップにおいて、磁性材料を構成する窒化物粉末又は金属粉末が混合される。そして、成形ステップでは、混合された粉末が圧縮成形される。さらに、熱処理ステップでは、成形ステップによって圧縮成形された窒化物粉末又は金属粉末が、窒素源を含有した雰囲気内で熱処理される。このため、例えば、 $Mn_4 N$ 又は $Mn_3 Sn N$ を含む焼結体を製造することができる。ここで、粉末状の Mn は粉末状の窒化した Mn であってもよい。また、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む粉末と、Mn 及び Sn の粉末とを一緒に熱処理する場合には、 $Mn_4 N$ 又は $Mn_3 Sn N$ を構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と置換された焼結体を製造することが可能となる。このように、磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。さらに、希土類元素を磁性材料に含むことなく磁性材料を製造することが可能となるので、保磁力を向上させることと耐蝕性を有することを両立させた磁性材料を製造す

40

50

ることができる。よって、耐蝕性を損なうことなく保磁力等の磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。

【0017】

一実施形態において、熱処理ステップでは、磁場中で熱処理を行ってもよい。このように構成すると、磁気異方性の高い磁性材料を製造することができる。さらに、磁化の向きを制御しつつ磁性材料を製造することができるため、保磁力等の磁気特性を向上させた磁性材料を製造することができる。

【発明の効果】

【0018】

以上説明したように、本発明の種々の側面及び実施形態によれば、耐蝕性を損なうことなく磁気特性を向上させることができる磁性材料を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】磁性材料の第1製造方法の流れを示すフローチャートである。

【図2】磁性材料の第2製造方法の流れを示すフローチャートである。

【図3】(A)は窒化処理前の $Mn_{85}Sn_5Co_{10}$ のX線回析パターンの結果を示し、(B)は窒化処理後の $Mn_{85}Sn_5Co_{10}$ のX線回析パターンの結果を示す図である。

【図4】窒化処理前の $Mn_{85}Sn_5Co_{10}$ の反射電子像を示す図である。

【図5】窒化処理後の $Mn_{85}Sn_5Co_{10}$ の反射電子像を示す図である。

20

【図6】(A)は窒化処理前の $Mn_{70}Sn_{15}Fe_{15}$ のX線回析パターンの結果を示し、(B)は窒化処理後の $Mn_{70}Fe_{15}Sn_{15}$ のX線回析パターンの結果を示す図である。

【図7】窒化処理前の $Mn_{70}Sn_{15}Fe_{15}$ の反射電子像を示す図である。

【図8】窒化処理後の $Mn_{70}Sn_{15}Fe_{15}$ の反射電子像を示す図である。

【図9】一実施形態における第1相の結晶構造を説明するための図である。

【図10】(A)は窒化処理前の磁性材料のX線回析パターンの結果を示し、(B)は窒化処理後の磁性材料のX線回析パターンの結果を示す図である。

【図11】窒化処理前の磁性材料の反射電子像を示す図である。

【図12】窒化処理後の磁性材料の反射電子像を示す図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、添付図面を参照して本発明の一実施形態について具体的に説明する。

【0021】

(磁性材料)

磁性材料はMn、Sn及びNを構成元素として含有し内部組織を構成している。磁性材料の内部組織は、少なくとも第1相及び第2相に相分離している。第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有している。なお、本実施形態において、ペロブスカイト構造とは、歪んだペロブスカイト型及び逆ペロブスカイト型を含む。

【0022】

40

第1相及び第2相はMn、Sn及びNを含んでいる。磁性材料は相分離により、例えば、第1相が主に Mn_4N 又は Mn_3SnN を含む相と、第2相が主にMn又はMnを含む相とに分離する。すなわち、第1相が磁性相となっており、磁化の値は、第1相の Mn_4N 又は Mn_3SnN が原因となり発現する。そして、このように2相が分離し、磁性相である第1相が第2相中に微細な組織として析出することにより保磁力が向上する。また、この磁性材料を構成する元素に希土類元素を含まないように構成することで、耐蝕性を有する磁性材料を得ることができる。

【0023】

ここで、図9を参照して、本実施形態における第1相の結晶構造について説明する。第1相は、ペロブスカイト構造1をとる化合物を有している。このような化合物は、例えば

50

、 Mn_4N があげられる。この場合、ペロブスカイト構造1は、理想的には、 Mn と N からなる立方晶の単位格子をしている。立方晶の各頂点には、 Mn 原子が配置している。立方晶の各面心には、 Mn 原子が配置している。立方晶の体心には、 N 原子が配置している。ペロブスカイト構造1において、 Mn_4N は、原子間の相互作用により容易に歪むため、結晶構造は容易に変化する。すなわち、 Mn_4N は、立方晶とは対称性が異なる結晶構造であってもよい。 Mn_4N は、結晶構造の一部が他の原子に置き換わった結晶構造であってもよい。

【0024】

さらに、磁性材料は、 Mn_4N 又は Mn_3N の一部が Co 、 Fe 、 Cr 、 Nb 、 Ga 、 Cu 、 V 、 Ni 、 Zr 、 Ti 、 Zn 及び Al のうち少なくとも1以上の元素を含有してもよい。この場合、第1相の Mn_4N 又は Mn_3SnN を構成する元素のうち少なくとも一部が、 Co 、 Fe 、 Cr 、 Nb 、 Ga 、 Cu 、 V 、 Ni 、 Zr 、 Ti 、 Zn 及び Al のうち少なくとも1以上の元素と置換される。上記元素と置換した場合には、磁気特性に優れた元素を磁性材料内に含むことができるとともに、置換された元素によって Mn_4N 又は Mn_3SnN の格子定数が変化して磁気特性に良好な影響を与える。このため、磁性材料の磁気特性を向上させることができる。保磁力の向上効果を得るためには、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を構成する元素と置換する元素は、 Co 、 Nb 、 Ga 、 Zr 、 Ti 、 Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種としてもよい。また、飽和磁化の向上効果を得るためには、 Mn_4N 又は Mn_3SnN を構成する元素と置換する元素は Fe 、 Cr 、 Cu 、 V 及び Ni からなる群より選ばれる少なくとも一種としてもよい。なお、上記の通り、 Co 、 Fe 、 Cr 、 Nb 、 Ga 、 Cu 、 V 、 Ni 、 Zr 、 Ti 、 Zn 及び Al のうち少なくとも1以上の元素により一部が置換された Mn_4N 又は Mn_3N は、ペロブスカイト構造をとる化合物である。

【0025】

また、組成式 $(Mn_aSn_bX_c)_{100-d}Nd$ で表され、 $a+b+c=100$ 、 $30 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、かつ、 $10 \leq d$ であり、元素 X は、 Co 、 Fe 、 Cr 、 Nb 、 Ga 、 Cu 、 V 、 Ni 、 Zr 、 Ti 、 Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。例えば、磁性材料を構成する各元素を構成割合は、所望の保磁力又は飽和磁化等の磁気特性に応じて適宜決定してよい。

【0026】

上記構成によれば、高保磁力材料として周知の希土類 - 遷移金属化合物、白金族 - 遷移金属化合物、 Ga - 遷移金属化合物より安価であり、合金系磁石及びM型フェライト化合物よりも保磁力が大きく、かつ、希土類磁石よりも耐蝕性を有する磁性材料とすることができる。

【0027】

また、磁性材料は、希土類元素を含まない元素で構成されてもよい。磁性材料が希土類元素を含まない場合であっても、本発明の作用、効果を奏することができる。

【0028】

(磁性材料の構造評価)

本実施形態において、磁性材料として $Mn_{80}Co_{10}Sn_{10}$ の構造を評価した。構造評価には、X線回折装置及び走査電子顕微鏡を用いた。図10の(A)は、窒化処理前の磁性材料におけるX線回折パターンである。図10の(B)は、窒化処理後の磁性材料におけるX線回折パターンである。

【0029】

図10の(A)に示すように、窒化処理前の磁性材料は、 Mn を含有していることが確認された。また、図10の(B)に示すように、磁性材料は、900℃にて窒化処理を行うことにより、ペロブスカイト構造が出現することが確認された。このように、窒化処理後において、ペロブスカイト構造が出現することが確認された。

【0030】

図11は、窒化処理前の磁性材料の反射電子像であり、図12は、窒化処理後の磁性材

10

20

30

40

50

料の反射電子像である。

【0031】

図11に示すように、窒化処理前の磁性材料は、ほぼ単相の組織になっていることが確認された。図10の(A)のX線回折パターンの結果から、窒化処理前の磁性材料はMnの単相であると考えられる。

【0032】

一方、図12に示すように、窒化処理後の磁性材料は、2相分離組織になっていることが確認された。図10の(B)のX線回折パターンの結果から、窒化処理後の磁性材料はペロブスカイト構造をとる化合物を有する相と、Mnとの2相分離組織であると考えられる。

10

【0033】

さらに図12に示す窒化処理後の磁性材料は、異なる組織の幅が2μm以下であった。このように、窒化処理後の磁性材料内の組織は微細化されていることが確認された。

【0034】

以上、図10から図12の結果により、ペロブスカイト構造を主に有する磁性相が析出することにより、磁性材料に磁化が発現することが確認された。そして、ペロブスカイト構造を主に有する相とMnを含有する相とに分離し、ペロブスカイト構造を主に有する磁性相が微細化されることによって保磁力及び飽和磁化等の磁気特性が向上したと考えられる。

20

【0035】

(磁性材料の第1製造方法)

以下、一実施形態に係る磁性材料の製造方法について説明する。図1を用いて、本実施形態における磁性材料の第1製造方法を示す。第1製造方法では磁性材料は、溶解ステップ、粉末化ステップ、成形ステップ及び熱処理ステップを経て製造される。各工程について、以下に説明する。尚、磁性材料の好適な製造方法は以下に限定されず、用いる材料や処理条件等は適宜変更することができる。

【0036】

溶解ステップS11では、磁性材料の原料を配合し、配合された磁性材料の原料をアーク溶解又は高周波溶解等によって金属合金を得る。磁性材料の原料としては、窒素を除く磁性材料を構成する元素(金属構成元素)のうちの1種又は2種以上を含む化合物が用いられる。例えば、Mn及びSnが用いられる。その他に、Fe、Co、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含んでもよい。例えば、MnSnを主成分とする磁性材料を製造する場合には、Mn及びSnのみを材料として選択すればよい。また、例えば、MnSnFeを主成分とする磁性材料を製造する場合には、Mn、Sn及びFeのみを材料として選択すればよい。このように、溶解ステップS11では、アーク溶解又は高周波溶解等により所望の組成になるように秤量して配合した材料を溶解する。尚、磁性材料の原料は、磁性材料を構成する元素を含む酸化物又は焼成により酸化物となる化合物(炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等)であってもよい。また、必要に応じてその他の副成分の原料化合物(元素単体、酸化物等)を配合してもよい。

30

40

【0037】

粉末化ステップS12では、例えば、水アトマイズ法、又はガスアトマイズ法等を採用することができる。水アトマイズ法を用いた場合には、溶解ステップS11で得られる合金をるつぼで溶湯にし、るつぼ底部の小孔から流下させ、溶湯に高圧水を噴射し水冷して、凝固化及び粉末化する。あるいは、ガスアトマイズ法を用いた場合には、溶解ステップS11で得られる合金をるつぼで溶湯にし、るつぼ底部の小孔から流下させ、溶湯に高圧ガスを噴射し空冷して、凝固化及び粉末化する。ガスアトマイズ法で用いられるガスは、不活性ガスを用いてよく、例えばアルゴンガスとしてもよい。あるいは、不活性ガスの代わりに、窒素を含有したガスを用いてもよい。さらに、ガスアトマイズ法と水アトマイズ法とを組み合わせ用いてもよい。

50

【0038】

成形ステップS13では、粉末化ステップS12で得られた粉末（原料粉末）を圧縮成形する。成形の圧力は約 5×10^7 kg/m²程度としてもよい。尚、成形ステップS13において、金型を用いて押下成形してもよい。金型は、押下方向に垂直な平面の断面形状が略多角形状又は略円形状であってもよい。さらに、押下方向に垂直な平面の断面形状の直径（ ）が8～14 mm程度の略円形状であってもよい。

【0039】

熱処理ステップS14では、成形ステップS13で得られた成形体を窒素源が含有される雰囲気中で焼成（熱処理）して焼結体とする。窒素源としては、気体の窒素であってもよいし気体の窒素化合物（アンモニア等）であってもよい。焼成の温度は、例えば、窒素雰囲気中で行い、900～1250 の温度範囲としてもよい。焼成の温度を保持する時間は10時間以下とすることができ、5時間以下としてもよい。さらに焼成の後、毎分0.5 程度の温度勾配で300 まで降温させることにより、焼成体を得ることができる。なお、焼成の温度を保持する時間並びに降温する時間及び温度勾配は、組成によって適宜変更してもよい。熱処理ステップS14において、窒化したMn及びSnの粉末は焼結し、Mn₄N又はMn₃SnNを第一相に含む磁性材料となる。そして、Mn及びSnの粉末がCo、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む場合には、Mn₄N又はMn₃SnNを構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と置換された磁性材料が製造される。

10

20

【0040】

以上で図1の処理を終了する。尚、上述した粉末化ステップS12の処理は、粉砕法を採用してもよい。粉砕法を用いた場合、溶解ステップS11で得られる合金を、例えば、粗い粉末となるように粉砕（粗粉砕）した後、これを更に微細に粉砕する（微粉砕）といった、2段階の工程で行ってもよい。そして、好適な粉砕時間は粉砕方法によって適宜設定してもよく、例えば1～10時間程度としてもよい。さらに、製品形態がボンド磁石用粉末のように粉末形状として用いる場合には、成形ステップS13を省略してもよい。

【0041】

さらに、熱処理ステップS14では、磁場中で熱処理して焼成体を得てもよい。印加する磁場は500 kA/m以上（例えば2000 kA/m程度）の静磁場としてもよい。この場合、磁気異方性の高い窒化物の焼結体を得ることができる。さらに、磁化の向きを制御しつつ磁性材料を製造することができるため、より保磁力又は飽和磁化の値が大きい磁性材料を製造することができる。

30

【0042】

以上、第1製造方法によれば、原料を溶解して合金化し、得られた合金を粉末化し、この粉末を成形した後に窒化させることで、実施形態に係る磁性材料を製造することができる。

【0043】

（磁性材料の第2製造方法）

以下、磁性材料の第2製造方法について説明する。図2は、磁性材料の第2製造方法を示すフローチャートである。第2製造方法により磁性材料は、混合ステップ、成形ステップ及び熱処理ステップを経て製造される。各工程について以下に説明する。尚、磁性材料の好適な製造方法は以下に限定されず、用いる材料や処理条件等は適宜変更することができる。

40

【0044】

まず、混合ステップS21では、磁性材料の原料を配合して、原料の組成物を得る。磁性材料の原料としては、磁性材料を構成する元素のうちの1種又は2種以上を含む化合物が挙げられ、例えば、Mn及びSnである。さらに、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含ん

50

でもよい。また、磁性材料を構成する元素を含む窒化物粉末又は金属粉末を混合してもよい。

【0045】

そして、混合ステップS21では、各原料を、所望とする磁性材料の組成が得られるように秤量し混合する。各原料を混合した後、ボールミル等の粉砕機を用いて混粉砕処理する。このように、磁性材料を構成する窒化物粉末又は金属粉末は、混合ステップにより混合される。なお、この混合ステップS21において全ての原料を混合する必要はなく、一部は後述する成形ステップS22後に添加してもよい。

【0046】

次に、成形ステップS22では、混合ステップS21で得られた原料粉末を圧縮成形する。成形の圧力は約 5×10^7 kg/m²程度としてもよい。尚、成形ステップにおいて、金型を用いて押下成形してもよい。金型は、押下方向に垂直な平面の断面形状が略多角形状又は略円形状であってもよい。さらに、押下方向に垂直な平面の断面形状が直径8~14mm程度の略円形状としてもよい。

【0047】

そして、熱処理ステップS23では、成形ステップS22で得られた成形体を窒素源が含有される雰囲気中で焼成(熱処理)して焼結体とする。窒素源としては、気体の窒素であってもよいし気体の窒素化合物(アンモニア等)であってもよい。焼成の温度は、例えば、窒素雰囲気中で行い、900~1250の温度範囲としてもよい。焼成の温度を保持する時間は10時間以下としてもよく、あるいは、5時間以下としてもよい。さらに焼成の後、毎分0.5程度の温度勾配で300まで降温させることにより、焼成体を得られる。熱処理ステップS23において、窒化したMn及びSnの粉末が、Mn₄N又はMn₃SnNを含む焼結体となる。そして、Mn及びSnの粉末がCo、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む場合には、Mn₄N又はMn₃SnNを構成する元素のうち少なくとも一部が、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と置換された磁性材料が製造される。

【0048】

尚、熱処理ステップS23は、磁場中で熱処理して、焼成体を得てもよい。例えば、印加する磁場は500kA/m以上(例えば2000kA/m程度)の静磁場としてもよい。この場合、磁気異方性の高い窒化物の焼結体を得ることができる。さらに、磁化の向きを制御しつつ磁性材料を製造することができるため、より保磁力又は飽和磁化の値が大きい磁性材料を製造することができる。

【0049】

以上、第2製造方法によれば、混合された金属粉末を成形し窒化させることで、実施形態に係る磁性材料を製造することができる。

【0050】

上述したように、好適な実施形態に係る磁性材料及びその製造方法について説明したが、本実施形態により得られる磁性材料及びその製造方法は上述した形態に限定されるものではなく、変形し、又は他のものに適用したものであってもよい。

【0051】

上記実施形態では、第1相がペロブスカイト構造をとる化合物を有する場合を説明したが、これに限定されない。例えば、第1相及び第2相がペロブスカイト構造をとる化合物を有していてもよい。このように構成された場合であっても、上記の作用、効果を奏することができる。

【実施例】

【0052】

以下、上記効果を説明すべく本発明者が実施した実施例及び比較例について述べる。

【0053】

[窒化処理の有無による磁気特性及び構造の変化：MnSn磁性材料及びMnSnCo磁

10

20

30

40

50

性材料]

(実施例1：窒化処理有り)

第1製造方法に基づいて磁性材料を製造した。まず、磁性材料の主成分の原料として、純度が99.9%の5~20mmのチップ状の電解金属Mnと、粒径5~8mmのショット状のCoと、粒径2~4mmのショット状のSnを準備した。そして、これらの原料を組成式： $Mn_{95-c}Sn_5Co_c$ ($c = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50$)となるように電子天秤で秤量し、各組成の原料の合計が30gとした。秤量した各原料をアーク溶解により合金化した(溶解ステップ)。さらに、この合金を900で20時間、Ar雰囲気下で熱処理を行った。得られた合金塊を鉄鉢で碎き、その粉末をふるいで分級し500 μ m以上1mm以下の粉末を得た(粉末化ステップ)。得られた粉末を窒素雰囲気中、900で5時間熱処理後、0.5/minで300まで降温した(熱処理ステップ)。これにより、磁性材料($Mn_{95-c}Sn_5Co_c$)_{100-d}N_d ($0 < d$)を製造した。

10

【0054】

(比較例1：窒化処理無し)

実施例1において窒化処理をする前(熱処理ステップの前)で処理を止めた点以外は、実施例1と同一の製造を行った。

(MnSn磁性材料及びMnSnCo磁性材料の磁気特性の評価)

【0055】

実施例1及び比較例1の磁性材料の磁気測定を行い、保磁力 H_c 、飽和磁化 J_s を得た。測定条件は最大印加磁場を1600kA/m(20kOe)とした。磁気特性は理研電子製VSMを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場が1600kA/m(20kOe)、室温下で測定した。得られた結果をまとめて表1に示す。

20

【表1】

	Co (c 値)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
窒化処理前 (比較例1)	飽和磁化 J_s (mT)	8	11	8	7	5	15	21	14	23	32
	保磁力 H_c (kA/m)	35	42	56	52	43	52	65	52	34	36
窒化処理後 (実施例1)	飽和磁化 J_s (mT)	152	136	125	118	115	115	110	104	38	25
	保磁力 H_c (kA/m)	160	460	858	407	336	220	196	201	153	149

30

【0056】

表1に示すように、MnSn磁性材料($c = 0$)において、窒化処理後の磁性材料(実施例1)は、窒化処理前の磁性材料(比較例1)に比べて、飽和磁化 J_s 及び保磁力 H_c の値が上昇した。この結果により、MnSn磁性材料を窒化処理することによって、磁気特性を向上させることが可能であることが確認された。また、保磁力 H_c は160kA/m(2kOe)以上の値を示し、また飽和磁化 J_s は100mT(1000G)以上の値を示した。この結果により、MnSn磁性材料が、従来の合金系磁石よりも保磁力 H_c が大きい高保磁力材料であることが確認された。

40

【0057】

また、表1に示すように、MnSnCo磁性材料($0 < c$)において、窒化処理後の磁性材料(実施例1)は、窒化処理前の磁性材料(比較例1)に比べて、飽和磁化 J_s と、保磁力 H_c の値が上昇した。この結果により、MnSnCo磁性材料を窒化処理することによって、磁気特性を向上させることが可能であることが確認された。保磁力 H_c はCoの組成比 c が $0 < c \leq 35$ の範囲で160kA/m(2kOe)以上の値を示し、また飽和磁化 J_s は $0 < c \leq 35$ の範囲で100mT(1000G)以上の値を示した。この結果により、MnSnCo磁性材料が、従来の合金系磁石及びM型フェライトよりも保磁力 H_c が大きい高保磁力材料であることが確認された。

50

【0058】

さらに、表1に示すように、窒化処理後において、 $MnSn$ 磁性材料($c = 0$)と $MnSnCo$ 磁性材料($0 < c \leq 35$)とを比較すると、 Co を含有した場合には、 Co を含有しない場合に比べて飽和磁化 J_s はあまり変化しないものの、保磁力 H_c が大きく向上した。このように、保磁力 H_c を向上させるためには、 Co を適切に含有させることが有効であることが確認された。

【0059】

($MnSnCo$ 磁性材料の構造評価)

$c = 10$ とした実施例1($Mn_{85}Sn_5Co_{10}$) $_{100-d}Nd_d$ ($0 < d$)の構造と $c = 10$ とした比較例1($Mn_{85}Sn_5Co_{10}$)の構造を評価した。構造評価には、X線回折装置及び走査電子顕微鏡を用いた。図3の(A)は、窒化処理前(比較例1)の磁性材料におけるX線回折パターンである。図3の(B)は、窒化処理後(実施例1)の磁性材料におけるX線回折パターンである。

【0060】

図3の(A)に示すように、比較例1の磁性材料($Mn_{85}Sn_5Co_{10}$)は、 Mn を含有していることが確認された。また、図3の(B)に示すように、実施例1の磁性材料($(Mn_{85}Sn_5Co_{10})_{100-d}Nd_d$ ($0 < d$))は、 Mn_4N 及び Mn を含有していることが確認された。このように、窒化処理後において、フェリ磁性である Mn_4N が出現することが確認された。

【0061】

図4は、比較例1の磁性材料の反射電子像であり、図5は、実施例1の磁性材料の反射電子像である。図4に示すように、比較例1の磁性材料は、ほぼ単相の組織になっていることが確認された。図3の(A)のX線回折パターンの結果から、比較例1の磁性材料は Mn の単相であると考えられる。一方、図5に示すように、窒化処理後である実施例1の磁性材料は、2相分離組織になっていることが確認された。図3の(B)のX線回折パターンの結果から、実施例1の磁性材料は Mn_4N 及び Mn の2相分離組織であると考えられる。さらに図5に示す実施例1の磁性材料は、異なる組織の幅が $2\mu m$ 以下であった。このように、実施例1の磁性材料内の組織は微細化されていることが確認された。

【0062】

以上、図3~5の結果により、 Mn_4N を主に含有する相が析出することにより、磁性材料に磁化が発現することが確認された。そして、 Mn_4N を含有する相と Mn を含有する相とに分離し、 Mn_4N を含有する磁性相が微細化されることによって保磁力及び飽和磁化等の磁気特性が向上したと考えられる。

($MnSn$ 磁性材料及び $MnSnCo$ 磁性材料の窒素量評価)

【0063】

実施例1の磁性材料の窒素量を評価した。結果を表2に示す。

【表2】

Co量(c値)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
N量(at%)	18.1	17.3	15.5	12.3	12.5	11.5	10.9	10.0	8.8	7.3

【0064】

表1に示す磁気特性を向上させることができる Co 組成範囲($0 < c \leq 35$)における窒素量は、表2に示すように $10at\%$ 以上であること、すなわち $10 < d$ であることが確認された。

【0065】

[窒化処理の有無による磁気特性及び構造の変化： $MnSnFe$ 材料]

(実施例2：窒化処理あり)

第2製造方法に基づいて磁性材料を製造した。磁性材料の主成分の原料として、純度が 99.9% のチップ状の電解金属 Mn を準備し、原料を Ar 雰囲気中でディスクミルにて

粉碎し、平均粒径約 $300 \mu\text{m}$ の Mn 粉を得た。次に得られた Mn 粉を N 雰囲気中、 500°C 下で 5 時間熱処理を行うことにより Mn_4N を合成した。さらに得られた Mn_4N をボールミルにて微粉碎し、平均粒径約 $5.5 \mu\text{m}$ の Mn_4N 粉末を得た。一方、平均粒 $3 \mu\text{m}$ のカルボニル Fe 粉をアンモニア雰囲気中、 500°C 下で 4 時間熱処理を行うことにより Fe_4N 粉末を得た。次に、Mn、Sn、Fe の組成比が $\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15}$ となるように電子天秤で秤量を行った。計測した各粉末をボールミルに投入し、ヘプタン溶媒中で 1 時間混合・粉碎を行った（混合ステップ）。この粉末を吸引濾過し、大気中でよく乾燥させ、直径 12mm の円柱形状の金型で約 $5 \times 10^7 \text{kg/m}^2$ 程度の圧力でプレスを行い、成形体を得た（成形ステップ）。得られた成形体を窒素の雰囲気中、 950°C 下で 5 時間熱処理後、 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 300°C まで降温し、プレス体の焼結を行

10

った。
 （熱処理ステップ）。これにより、磁性材料 $(\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15})_{100-d}\text{Nd}$ ($0 < d$) を製造した。

【0066】

（比較例 2：窒化処理無し）

実施例 2 において窒化処理をする前（熱処理ステップの前）で処理を止めた点以外は、実施例 2 と同一の製造を行った。

（ MnSnFe 磁性材料の磁気特性の評価）

【0067】

実施例 2 の磁性材料の磁気測定を行い、残留磁化 B_r 、保磁力 H_c 及び飽和磁化 J_s を得た。磁気特性は東英工業社製 B-H トレーサを用いて測定した。測定条件は、室温かつ最大印加磁場 2000kA/m (25kOe) とした。得られた結果を表 3 に示す。

20

【表 3】

	残留磁化 B_r (mT)	保磁力 H_c (kA/m)	飽和磁化 J_s (mT)
窒化処理前 (比較例 2)	17	28	24
窒化処理後 (実施例 2)	150	328	177

【0068】

表 3 に示すように、窒化処理前の磁性材料（比較例 2）に比べて、窒化処理後の試料（実施例 2）は飽和磁化 J_s 及び保磁力 H_c の値が上昇した。窒化後の MnSnFe 磁性材料の残留磁化 B_r 、保磁力 H_c 及び飽和磁化 J_s の値は、表 1 の MnSnCo 磁性材料とほぼ同様であり、何れも良好な磁気特性を有することが確認された。

30

【0069】

（ MnSnFe 磁性材料の構造評価）

実施例 2 ($\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15}$) $_{100-d}\text{Nd}$ ($0 < d$) の構造と、比較例 2 ($\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15}$) の構造を評価した。構造評価には、X 線回折装置及び走査電子顕微鏡を用いた。図 6 の (A) は、窒化処理前（比較例 2）の磁性材料における X 線回折パターンである。図 6 の (B) は、窒化処理後（実施例 2）の磁性材料における X 線回折パターンである。

40

【0070】

図 6 の (A) に示すように、比較例 2 の磁性材料 ($\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15}$) は、Mn を含有していることが確認された。また、図 6 の (B) に示すように、実施例 2 の磁性材料 ($(\text{Mn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Fe}_{15})_{100-d}\text{Nd}$ ($0 < d$)) は、 Mn_4N 及び Mn を含有していることが確認された。このように、窒化処理後において、フェリ磁性である Mn_4N が出現することが確認された。

【0071】

図 7 は、比較例 2 の磁性材料の反射電子像であり、図 8 は、実施例 2 の磁性材料の反射電子像である。図 7 に示すように、比較例 2 の磁性材料は、ほぼ単相の組織になっている

50

ことが確認された。図6の(A)のX線回折パターンの結果から、比較例2の磁性材料はMnの単相であると考えられる。一方、図8に示すように、窒化処理後である実施例2の磁性材料は、2相分離組織になっていることが確認された。図6の(B)のX線回折パターンの結果から、実施例2の磁性材料は Mn_4N 及びMnの2相分離組織であると考えられる。さらに図8に示す実施例2の磁性材料は、異なる組織の幅が $2\mu m$ 以下であった。このように、実施例2の磁性材料内の組織は微細化されていることが確認された。

【0072】

以上、図6～8の結果により、 Mn_4N を主に含有する相が析出することにより、磁性材料に磁化が発現することが確認された。そして、 Mn_4N を含有する相とMnを含有する相とに分離し、 Mn_4N を含有する磁性相が微細化されることによって保磁力及び飽和磁化等の磁気特性が向上したと考えられる。

10

【0073】

[窒化処理後の磁気特性の詳細：MnSn磁性材料及びMnSnFe磁性材料]

(実施例3)

第1製造方法に基づいて磁性材料を製造した。まず、磁性材料の主成分の原料として、純度が99.9%の5～20mmのチップ状の電解金属Mnと、純度が99.7%のブロック状の電解Fe粉と、純度が99.8%の粒径2～4mmのショット状のSnを準備し、これらの原料を組成式： $Mn_a S n_b F e_c$ ($0 < a < 100$ 、 $0 < b < 50$ 、 $0 < c < 50$)となるように電子天秤で秤量し、秤量した各原料をアーク溶解により合金化した(溶解ステップ)。得られた合金に対してアルゴンガスを用いたガスアトマイズを行うことにより粉末を得た(粉末化ステップ)。その粉末をふるいで分級し平均粒径が約 $100\mu m$ の粉末を得た後、得られた粉末を直径12mmの円柱形状の金型で約 $5 \times 10^7 kg/m^2$ の圧力で圧縮成形した(成形ステップ)。得られた成形体をアンモニア3vol%と窒素97vol%の混合雰囲気中で5時間熱処理後、 $0.5/min$ で300まで降温し、焼結体を得た(熱処理ステップ)。熱処理の温度はSnの含有量の違いにより変化させ、Snの含有量が5at%の場合は1120、10at%の場合は1080、20at%の場合は1000、30at%の場合は980、40at%の場合は930、50at%の場合は900で行った。これにより、磁性材料($Mn_a S n_b F e_c$) $_{100-d} N_d$ ($a + b + c = 100$ 、 $0 < d$)を製造した。

20

30

【0074】

(比較例3)

実施例3においてSnの含有量を0at% ($b = 0$ 、熱処理温度1150)とした点以外は、実施例3と同一の製造を行った。

(磁性材料の磁気特性の評価)

【0075】

実施例3及び比較例3における磁性材料の磁気測定を行い、保磁力 H_c 、飽和磁化 J_s を得た。磁気特性は東英工業社製B-Hトレーサを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場を $2000 kA/m$ ($25 kOe$)とした。得られた結果をまとめて表4～表6に示す。

40

【表 4】

Fe (at%) \ Sn (at%)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
0	40	42	35	41	45	30	32	32	21	36
3	56	63	58	85	100	75	54	65	35	45
5	160	167	185	202	164	175	163	160	120	85
10	350	358	405	340	236	220	196	195	156	75
15	403	430	442	308	260	238	205	201	140	68
20	420	360	298	307	236	220	196	189	153	85
25	382	321	285	265	240	241	230	212	183	105
30	365	360	298	307	236	220	196	201	170	131
35	278	270	258	204	199	186	179	166	158	142
40	165	168	170	156	146	135	142	143	155	102
50	142	130	157	120	105	65	58	67	75	50

10

【0076】

表 4 は、各組成における保磁力 H_c の値 (kA/m) である。表 4 に示すように、 $MnSn$ 磁性材料 ($c = 0$) において、 $5 \leq b \leq 40$ の範囲で、 $160 kA/m$ ($2 kOe$) 以上の大きな保磁力 H_c となった。また、 $MnSnFe$ 磁性材料 ($Mn_a Sn_b Fe_c$) $100 - d N_d$ ($a + b + c = 100$ 、 $0 < d$) において、 $30 \leq a \leq 95$ 、 $5 \leq b \leq 35$ かつ $0 < c \leq 35$ の範囲で、 $160 kA/m$ ($2 kOe$) 以上の大きな保磁力となった。この結果により、 $MnSn$ 磁性材料及び $MnSnFn$ 磁性材料が、従来の合金系磁石よりも保磁力が大きい高保磁力材料であることが確認された。

20

【表 5】

Fe (at%) \ Sn (at%)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
0	155	165	173	184	205	210	314	368	454	589
3	147	155	160	175	186	195	244	338	365	479
5	135	148	154	165	178	181	215	305	332	415
10	124	131	143	155	169	177	205	254	305	395
15	120	127	135	143	154	163	185	224	274	356
20	115	123	130	135	147	159	168	195	216	290
25	109	116	124	130	138	147	156	183	195	242
30	105	108	111	125	125	138	148	166	178	218
35	100	102	102	112	110	125	138	154	163	197
40	68	85	90	95	96	105	114	124	132	143
50	24	31	20	32	46	65	76	87	95	99

30

40

【0077】

表 5 は、各組成における飽和磁化 J_s の値 (mT) である。表 5 に示すように、 $0 \leq b \leq 35$ かつ $0 \leq c \leq 50$ の範囲で、 $100 mT$ ($1000 G$) 以上の大きな飽和磁化 J_s となった。また、表 5 に示すように、 Fe の含有量を増加させるに従って飽和磁化 J_s が向上した。このように、飽和磁化 J_s を向上させるためには、 Fe を含有させることが有効であることが確認された。表 4、表 5 より、高い保磁力と高い飽和磁化の両方を兼ね備える組成範囲は $5 \leq b \leq 35$ かつ $0 \leq c \leq 35$ であることが明らかになった。

【表 6】

Fe量 (c 値)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
N量 (a t %)	18.1	17.4	15.7	12.5	12.6	11.4	11.2	10.5	9.2	7.5

【0078】

表 6 は、Sn が 10 a t % (b = 10) かつ各 Fe 組成 c の組成 (M n _{90-c} F e _c S n ₁₀ (0 < c < 50)) における窒化後の窒素量である。表 5 に示す保磁力が向上した組成範囲である 0 < c < 35 の範囲の窒素含有量は、表 6 に示すように 10 a t % 以上であること、すなわち 10 d であることが確認された。

【0079】

[磁場中窒化処理による磁気特性の変化]

(実施例 4 - 1)

実施例 2 の製造方法において、300 まで降温する処理を 1600 k A / m の静磁場中で行った点以外は、実施例 2 と同一の製造を行った。

【0080】

(実施例 4 - 2)

実施例 2 と同一の製造を行った。

【0081】

(磁性材料の磁気特性の評価)

実施例 4 - 1 及び実施例 4 - 2 の磁性材料の磁気測定を行い、残留磁化 B_r、保磁力 H_c、飽和磁化 J_s を得た。磁気特性は東英工業社製 B - H トレーサを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場を 2000 k A / m (25 k O e) とした。得られた結果を表 7 に示す。

【表 7】

	残留磁化 B _r (m T)	保磁力 H _c (k A / m)	飽和磁化 J _s (m T)
無磁場窒化処理 (実施例 4 - 2)	150	328	177
磁場中窒化処理 (実施例 4 - 1)	185	360	200

【0082】

表 7 に示すように、磁場中で窒化処理をした磁性材料 (実施例 4 - 1) は、無磁場で窒化処理をした磁性材料 (実施例 4 - 2) に比べ、磁気特性が向上した。この結果により、磁場中で窒化・熱処理することによって磁気特性を向上させることが可能であることが確認された。

【0083】

[M n S n X 磁性材料]

(実施例 5 - 1)

第 2 製造方法に基づいて磁性材料を製造した。磁性材料の主成分の原料として、純度が 99.9% のチップ状の電解金属 Mn を準備し、原料を Ar 雰囲気中でディスクミルにて粉砕し、平均粒径約 300 μ m の Mn 粉を得た。次に、ボールミルにより微粉砕を行い、平均粒径約 5.5 μ m の粉末を得た。次に、得られた Mn 粉と、平均粒径 63 μ m の Sn 粉と、平均粒径 75 μ m 以下の元素 X (Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 又は Al) の粉末を電子天秤で元素比が M n ₈₀ S n ₁₀ X ₁₀ になるように秤量し、これらの粉末をボールミルにて微粉砕し、ヘプタン液中で 1 時間混合・粉砕を行い、その後、吸引濾過し、よく乾燥させた (混合ステップ) 。直径 12 mm の円柱形状の金型で約 5 × 10⁷ k g / m² 程度の圧力でプレスを行い、成形体を得た (成形ステップ) 。得られた成形体をアンモニア及び窒素の混合雰囲気中で、1050 下で 5 時間熱処理後、0.5 / m i n で 300 まで降温し、焼結させた (熱処理ステップ) 。これにより、磁性材料 (M n ₈₀ S n ₁₀ X ₁₀) _{100-d} N _d (0 < d) を製造した。

【 0 0 8 4 】

(実施例 5 - 2)

実施例 3 における磁性材料 $(Mn_{80}Sn_{10}Fe_{10})_{100-d}Nd$ ($0 < d$) とした。

(磁性材料の磁気特性の評価)

【 0 0 8 5 】

実施例 5 - 1 及び実施例 5 - 2 の磁性材料の磁気測定を行い、保磁力 H_c 、飽和磁化 J_s を得た。磁気特性は東英工業社製 B - H トレーサを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場を 2000 kA/m (25 kOe) とした。得られた結果を表 8 に示す。

【 表 8 】

		保磁力 H_c (kA/m)	飽和磁化 J_s (mT)
実施例 5 - 2	$(Mn_{80}Sn_{10}Fe_{10})_{100-d}Nd$	405	143
実施例 5 - 1	$(Mn_{80}Sn_{10}Ni_{10})_{100-d}Nd$	195	212
	$(Mn_{80}Sn_{10}Ti_{10})_{100-d}Nd$	603	112
	$(Mn_{80}Sn_{10}Cu_{10})_{100-d}Nd$	162	147
	$(Mn_{80}Sn_{10}Nb_{10})_{100-d}Nd$	525	132
	$(Mn_{80}Sn_{10}Cr_{10})_{100-d}Nd$	175	148
	$(Mn_{80}Sn_{10}Al_{10})_{100-d}Nd$	291	115
	$(Mn_{80}Sn_{10}Zn_{10})_{100-d}Nd$	174	121
	$(Mn_{80}Sn_{10}V_{10})_{100-d}Nd$	293	154
	$(Mn_{80}Sn_{10}Zr_{10})_{100-d}Nd$	492	127
	$(Mn_{80}Sn_{10}Ga_{10})_{100-d}Nd$	564	105

【 0 0 8 6 】

表 8 の実施例 5 - 1 より、元素 X が Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 又は Al である場合には、保磁力 H_c は 160 kA/m (2 kOe) 以上の値を示し、また飽和磁化 J_s は 100 mT (1000 G) 以上の値を示した。さらに、実施例 5 - 1 と実施例 5 - 2 とを比較すると、元素 X が Ni、V、Cr 又は Cu である場合には、元素 X が Fe である場合と同程度の磁化向上効果があることが確認された。また、元素 X として Ti、Nb、Zr 又は Ga を原料に含むことにより、元素 X が Fe である場合に比べ大きな保磁力向上効果があることが確認された。

【 0 0 8 7 】

[MnSnFe 磁性材料へ他の元素を添加した場合における磁性材料の磁気特性の変化]
(実施例 6 - 1)

第 2 製造方法に基づいて磁性材料を製造した。まず、磁性材料の主成分の原料として、純度が 99.9% のチップ状の電解金属 Mn を準備し、原料を Ar 雰囲気中でディスクミルにて粉砕し、平均粒径約 $300 \mu\text{m}$ の Mn 粉を得た。次に、ボールミルにより微粉砕を行い、平均粒径約 $5.5 \mu\text{m}$ の粉末を得た。次に、得られた Mn 粉と、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ のカルボニル Fe 粉と、平均粒径 $63 \mu\text{m}$ の Sn 粉と、平均粒径 $75 \mu\text{m}$ 以下の元素 X (Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni 又は Al) の粉末を電子天秤で元素比が $Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}X_{10}$ になるように秤量し、これらの粉末をボールミルにて微粉砕し、ヘプタン液中で 1 時間混合・粉砕を行い、その後、吸引濾過し、よく乾燥させた (混合ステップ)。直径 12 mm の円柱形状の金型で約 $5 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$ 程度の圧力でプレスを行い、成形体を得た (成形ステップ)。得られた成形体をアンモニア及び窒素の混合雰囲気

中で、1050℃下で5時間熱処理後、0.5/minで300℃まで降温し、焼結させた(熱処理ステップ)。これにより、磁性材料 $(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}X_{10})_{100-d}Nd$ ($0 < d$)を製造した。

【0088】

(実施例6-2)

実施例3における磁性材料 $(Mn_{80}Sn_{10}Fe_{10})_{100-d}Nd$ ($0 < d$)とした。

【0089】

(磁性材料の磁気特定の評価)

実施例6-1及び実施例6-2の磁性材料の磁気測定を行い、残留磁化 B_r 、保磁力 H_c 、飽和磁化 J_s を得た。磁気特性は東英工業社製B-Hトレーサを用いて測定した。測定条件は最大印加磁場を2000kA/m(25kOe)とした。得られた結果を表9に示す。

10

【表9】

		残留磁化 B_r (mT)	保磁力 H_c (kA/m)	飽和磁化 J_s (mT)
実施例 6-2	$(Mn_{80}Sn_{10}Fe_{10})_{100-d}Nd$	122	405	143
実施例 6-1	$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}Cr_{10})_{100-d}Nd$	150	245	174
	$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}Nb_{10})_{100-d}Nd$	118	445	144
	$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}Ga_{10})_{100-d}Nd$	133	532	117
	$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}Cu_{10})_{100-d}Nd$	184	197	158
	$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}V_{10})_{100-d}Nd$	163	241	179
	$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}Ni_{10})_{100-d}Nd$	221	210	264
	$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}Al_{10})_{100-d}Nd$	130	304	171
	$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}Zr_{10})_{100-d}Nd$	125	483	142
	$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}Ti_{10})_{100-d}Nd$	110	624	155
$(Mn_{70}Sn_{10}Fe_{10}Zn_{10})_{100-d}Nd$	128	404	151	

20

30

【0090】

表9より、実施例6-1のFeとCr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn又はAlとの組み合わせの全てにおいて、飽和磁化は100mT(1000G)以上、保磁力は160kA/m(2kOe)以上であった。すなわち、元素Xが2以上の元素で構成された場合であっても優れた磁気特性を有することが確認された。さらに、FeにCr、Cu、Ni又はVを組み合わせることで、実施例6-2(Feのみ)に比べて飽和磁化を大きく増加させる効果があることが確認された。そして、FeにGa、Nb、Zr又はTiを組み合わせることで、実施例6-2(Feのみ)に比べて保磁力を大きく増加させる効果があることが確認された。このように、Feと組み合わせる元素を選択することにより、どのような磁気特性を向上させるかを制御することができることが確認された。よって、上記元素を適宜組み合わせることにより、所望の保磁力又は飽和磁化等の磁気特性を有する磁性材料が得られることが確認された。

40

【産業上の利用可能性】

【0091】

磁性材料は、産業上、以下のような利用可能性を有している。例えば、永久磁石、磁気記録媒体、スピントロニクスなどの分野で利用することができる。また、磁性材料は高保磁力が要請される機器部品又は素子として用いることができる。

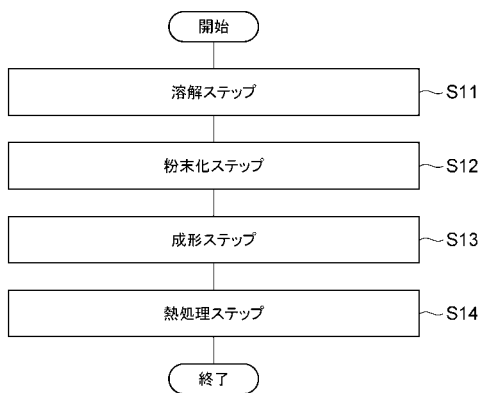
50

【符号の説明】

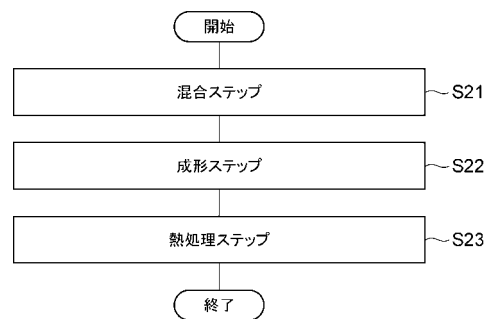
【0092】

1 ... ペロブスカイト構造。

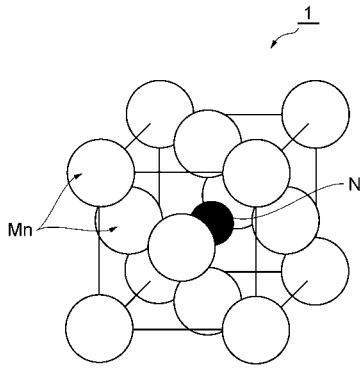
【図1】



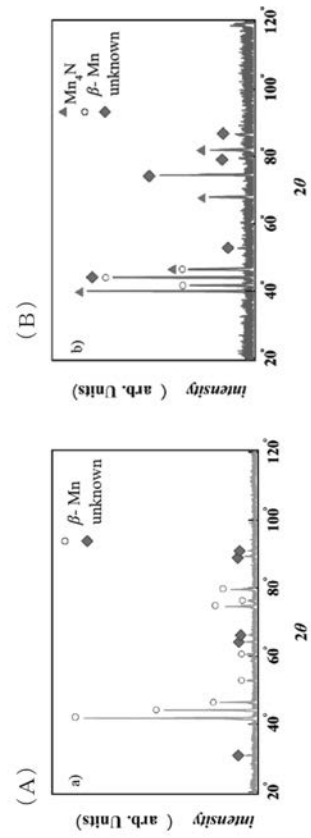
【図2】



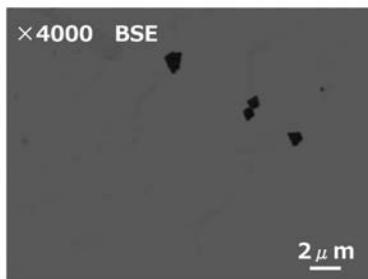
【 図 9 】



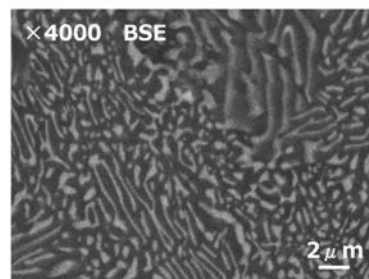
【 図 3 】



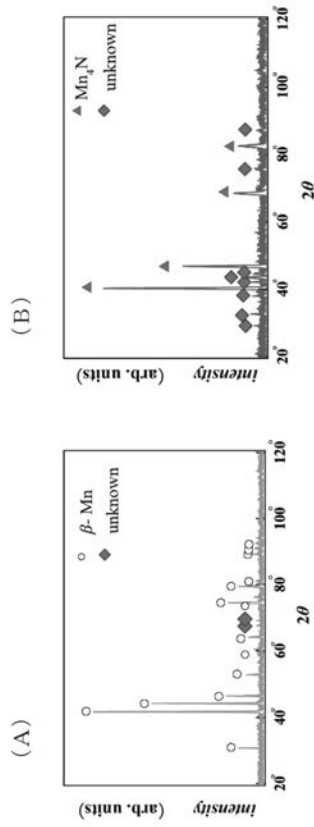
【 図 4 】



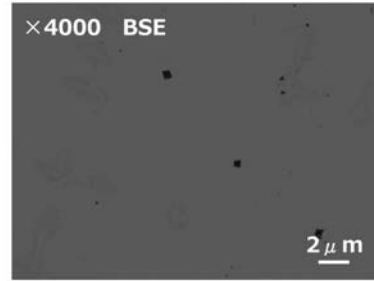
【 図 5 】



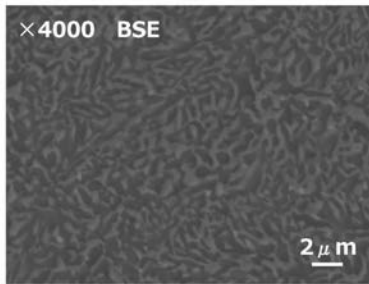
【 図 6 】



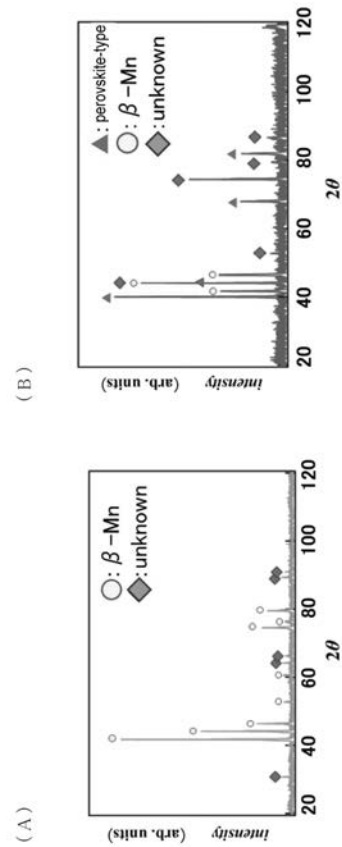
【 図 7 】



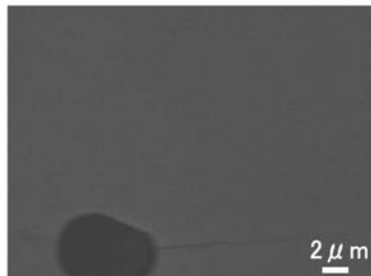
【 図 8 】



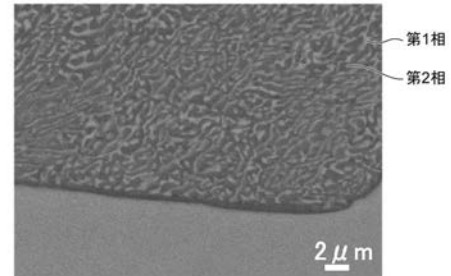
【 図 10 】



【図 1 1】



【図 1 2】



【手続補正書】

【提出日】平成26年7月24日(2014.7.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部組織が、相分離により少なくとも第 1 相及び第 2 相が析出した組織を有しており、前記第 1 相及び前記第 2 相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有し、前記第 1 相及び前記第 2 相が Mn、Sn 及び N を含む磁性材料。

【請求項 2】

Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 及び Al のうち少なくとも 1 以上を構成元素として更に含む、請求項 1 に記載の磁性材料。

【請求項 3】

組成式 $(Mn_a Sn_b X_c)_{100-d} N_d$ で表され、 $a + b + c = 100$ 、 $30 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、かつ、 $10 \leq d$ であり、

元素 X は、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 に記載の磁性材料。

【請求項 4】

前記第 1 相は少なくとも $Mn_4 N$ 又は $Mn_3 Sn N$ を含む請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の磁性材料。

【請求項 5】

前記第 2 相は少なくとも Mn 又は Mn を含む請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の磁性材料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の磁性材料を製造する方法であって、窒素を除く金属構成元素を溶解し合金化する溶解ステップと、前記溶解ステップによって得られた合金を粉末化する粉末化ステップと、前記粉末化ステップによって得られる粉末を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、を含む前記磁性材料の製造方法。

【請求項 7】

前記粉末化ステップによって得られる粉末を圧縮成形する成形ステップをさらに含み、前記熱処理ステップは、前記成形ステップによって得られる成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する請求項 6 に記載の前記磁性材料の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の磁性材料を製造する方法であって、前記磁性材料を構成する元素を含む窒化物粉末又は金属粉末を混合する混合ステップと、前記混合ステップによって混合された粉末を圧縮成形する成形ステップと、前記成形ステップによって成形された成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、を含む前記磁性材料の製造方法。

【請求項 9】

前記熱処理ステップでは、磁場中で熱処理を行う請求項 6 ~ 8 の何れか一項に記載の磁性材料の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明の一側面に係る磁性材料は、内部組織が相分離により少なくとも第 1 相及び第 2 相が析出している組織を有しており、第 1 相及び第 2 相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有し、第 1 相及び第 2 相が Mn 、 Sn 及び N を含む。

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 12 月 3 日 (2014.12.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部組織が相分離により少なくとも第 1 相及び第 2 相が析出している組織を有しており、前記第 1 相及び前記第 2 相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有し、前記第 1 相及び前記第 2 相が Mn 、 Sn 及び N を含み、組成式 $(Mn_a Sn_b X_c)_{100-d} N_d$ で表され、 $a + b + c = 100$ 、 $30 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、かつ、 $10 \leq d$ であり、

元素 X は、 Co 、 Fe 、 Cr 、 Nb 、 Ga 、 Cu 、 V 、 Ni 、 Zr 、 Ti 、 Zn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも一種である、磁性材料。

【請求項 2】

Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlのうち少なくとも1以上を構成元素として更に含む、請求項1に記載の磁性材料。

【請求項 3】

前記第1相は少なくとも Mn_4N 又は Mn_3SnN を含む請求項1又は2に記載の磁性材料。

【請求項 4】

前記第2相は少なくとも Mn 又は Mn を含む請求項1～3の何れか一項に記載の磁性材料。

【請求項 5】

請求項1～4の何れか一項に記載の磁性材料を製造する方法であって、
窒素を除く金属構成元素を溶解し合金化する溶解ステップと、
前記溶解ステップによって得られた合金を粉末化する粉末化ステップと、
前記粉末化ステップによって得られる粉末を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、
を含む前記磁性材料の製造方法。

【請求項 6】

前記粉末化ステップによって得られる粉末を圧縮成形する成形ステップをさらに含み、
前記熱処理ステップは、前記成形ステップによって得られる成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する請求項5に記載の前記磁性材料の製造方法。

【請求項 7】

請求項1～4の何れか一項に記載の磁性材料を製造する方法であって、
前記磁性材料を構成する元素を含む窒化物粉末又は金属粉末を混合する混合ステップと、
前記混合ステップによって混合された粉末を圧縮成形する成形ステップと、
前記成形ステップによって成形された成形体を窒素源が含有される雰囲気内で熱処理する熱処理ステップと、
を含む前記磁性材料の製造方法。

【請求項 8】

前記熱処理ステップでは、磁場中で熱処理を行う請求項5～7の何れか一項に記載の磁性材料の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明の一側面に係る磁性材料は、内部組織が相分離により少なくとも第1相及び第2相が析出している組織を有しており、第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有し、第1相及び第2相が Mn 、 Sn 及び N を含み、組成式 $(Mn_a Sn_b X_c)_{100-d} N_d$ で表され、 $a + b + c = 100$ 、 $30 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $0 \leq c \leq 35$ 、かつ、 $10 \leq d$ であり、元素 X は、Co、Fe、Cr、Nb、Ga、Cu、V、Ni、Zr、Ti、Zn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

この磁性材料によれば、内部組織が少なくとも第1相及び第2相に相分離し、第1相及び第2相が Mn 、 Sn 及び N を構成元素として含むように分離する。第1相及び第2相の少なくとも一方はペロブスカイト構造をとる化合物を有する。例えば、相分離により第1相が主に Mn_4N (ペロブスカイト構造) 又は Mn_3SnN (ペロブスカイト構造) を含み、第2相が主に Mn 又は Mn を含むように2相に分離した場合には、保磁力を向上させた磁性材料を得ることができる。さらに、希土類元素を磁性材料に含むことなく保磁力を向上させることができるので、保磁力を向上させることと耐蝕性を有することを両立させることができる。よって、耐蝕性を損なうことなく保磁力等の磁気特性を向上させることができる。また、このような組成とすることで、耐蝕性を損なうことなく磁性材料の磁気特性をさらに向上させることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

表4は、各組成における保磁力 H_c の値 (kA/m) である。表4に示すように、 $MnSn$ 磁性材料 ($c=0$) において、 $5 \leq b \leq 40$ の範囲で、 $160 kA/m$ ($2 kOe$) 以上の大きな保磁力 H_c となった。また、 $MnSnFe$ 磁性材料 ($Mn_a Sn_b Fe_c$) $100 - d \leq N_d$ ($a+b+c=100$ 、 $0 < d$) において、 $30 \leq a \leq 95$ 、 $5 \leq b \leq 35$ かつ $0 < c \leq 35$ の範囲で、 $160 kA/m$ ($2 kOe$) 以上の大きな保磁力となった。この結果により、 $MnSn$ 磁性材料及び $MnSnFe$ 磁性材料が、従来の合金系磁石よりも保磁力が大きい高保磁力材料であることが確認された。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/050078
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01F1/032(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22C22/00(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, H01F1/11(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01F1/032, B22F1/00, B22F3/00, B22F3/24, C22C1/04, C22C22/00, H01F1/08, H01F1/11, H01F41/02 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-140324 A (Riken, Japan), 26 July 2012 (26.07.2012), claim 5; paragraphs [0006], [0038], [0039], [0043] & US 2009/0004087 A1 & EP 1790705 A1 & WO 2006/011590 A1 & CA 2575391 A & KR 10-2007-0083519 A & CN 101023147 A & KR 10-1121155 B	1-4, 6-8 5, 9
A	WO 2008/081647 A1 (Riken, Japan), 10 July 2008 (10.07.2008), claims 1, 9 & JP 5164168 B	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 07 April, 2014 (07.04.14)		Date of mailing of the international search report 15 April, 2014 (15.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050078

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-249682 A (NEC Tokin Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 0 0 7 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. H01F1/032(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22C22/00(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, H01F1/11(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. H01F1/032, B22F1/00, B22F3/00, B22F3/24, C22C1/04, C22C22/00, H01F1/08, H01F1/11, H01F41/02			
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	JP 2012-140324 A (独立行政法人理化学研究所) 2012.07.26, 請求項 5, 段落【0006】 , 【0038】 , 【0039】 , 【0043】 & US 2009/0004087 A1 & EP 1790705 A1 & WO 2006/011590 A1 & CA 2575391 A & KR 10-2007-0083519 A & CN 101023147 A & KR 10-1121155 B	1-4, 6-8 5, 9	
A	WO 2008/081647 A1 (独立行政法人理化学研究所) 2008.07.10, 請求項 1, 9 & JP 5164168 B	1-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 07.04.2014		国際調査報告の発送日 15.04.2014	
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) 小池 秀介	5 D 3 6 6 2
		電話番号 03-3581-1101 内線 3551	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 0 0 7 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-249682 A (NEC トーキョー株式会社) 2009. 10. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	C	
B 2 2 F 3/24 (2006.01)	B 2 2 F	3/24	A	
B 2 2 F 3/00 (2006.01)	B 2 2 F	3/00	F	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(出願人による申告)平成22年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業、「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(72) 発明者 磯谷 桂太

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02 国立大学法人東北大学大学院工学研究科内

Fターム(参考) 4K018 AD10 BA04 BA11 BA14 BA20 BB04 BC01 BC12 BD01 CA02
DA33 FA08 KA45 KA46
5E040 AA19 AA20 CA01 HB11 NN01 NN06 NN17
5E062 CD04 CG03

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。