

## 内外 BM 技術動向

専務理事  
大森 賢次

新型コロナウイルス感染が世界的に広がり2020年の各種会議開催は中止となった。磁性関係の会議も余儀なくされたためこれまでの項で紹介してきた新しい資料がありません。ただ、AIP Advanceのホームページで2019年から2020年のmagnetを検索した結果、これまでの号で紹介していなかったテーマが見つかったので興味あるテーマを以下で紹介する。

## 硬磁性材料

**Georgia Southern University (USA) の Dahal らは**、化学量論組成の硝酸塩を混合して前駆体を作製し、自動燃焼装置で950°C 12時間仮焼して4:1重量比の $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ) 磁性ナノコンポジット粉末を作製した。XRD分析によれば純粋な相のナノコンポジットであることが分かった。また、TEMによれば針状のSr-フェライト粒子があり、 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の軟磁性相がその表面に見られた。VSMによる室温磁気測定では、ヒステリシスループに複合材料の硬磁性相と軟磁性相間に交換結合が見られ、単相の $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ よりも $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_3$  ナノコンポジットの方がMr/Ms比が0.58と高くなり、保磁力も純粋な $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ が $H_c \sim 3.63$  kOeであるのに対して $H_c \sim 6.26$  kOeとなり82%増加した。軟磁性相の濃度でなく磁気特性を制御によるハード-ソフト交換カップルナノコンポジットの合成は、多くの磁気アプリケーションで利用できる有望な方法である。

**Inner Mongolia University of Science and Technology(中国) の Li らは**、La 28.63wt.%, Ce 50.13wt.%, Pr 4.81wt.%, Nd 16.38wt.% 他不純物組成のミッシュメタル(MM)を使った $(\text{MM}, \text{Nd})_{14.2-x}\text{Fe}_{79.8+x}\text{B}_6$  ( $x = 0, 1, 2$  および 2.5) 粉末60 wt.% と $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$  粉末40 wt.% を混合してMMベースの磁石を試作した。焼

結後の $\text{MM}_{9.8}\text{Nd}_{4.4}\text{Fe}_{79.8}\text{B}_6/\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$  磁石の保磁力は9.50 kOeであり、(MM, Nd)含有量が減少すると、粒界相の量が減少するため $\text{MM}_{9.3}\text{Nd}_{3.9}\text{Fe}_{80.8}\text{B}_6/\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$  では6.61 kOeになった。LaおよびCe元素は主相から放出されて粒間相に拡散する可能性が高い。(MM, Nd)含有量をさらに減少させるとLa, Ceの代わりにNdが拡散して(MM, Nd)-Fe-B相の結晶磁気異方性が増加するため焼結複合磁石が強化される。したがって、ミッシュメタルが希土類の総量の40 wt.%である $\text{MM}_{8.8}\text{Nd}_{3.4}\text{Fe}_{81.8}\text{B}_6/\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$ の複合磁石で保磁力が7.70 kOe、エネルギー積33.67 MGOeが得られた。焼結複合磁石の磁気結晶異方性の平均値は減少するものの局所領域の異方性が増加することによる保磁力向上の可能性もある。これらの調査は、焼結複合磁石の元素分布を調整することにより、磁気特性を最適化できることを示している。

**長崎大学の中野ら**は、小型モータ用の厚膜磁石の試作を行った。従来等方性Nd-Fe-Bボンド磁石(保磁力:800 kA/m、厚さ:350  $\mu\text{m}$ )が広く使用されているが、樹脂を使わずに細いシャフトに直接厚膜磁石を蒸着することで、さらなる小型化が期待できる。PLD(Pulsed Laser Deposition)で製膜したPr-Fe-B厚膜磁石の密着性などの機械的特性と磁気特性を調べるためステンレス板をシャフトの代わりにしてPr含有量の関数として調べた。Pr含有量が15 at.%以上の膜では堆積後にプレートから剥離する傾向があった。線膨張係数がステンレス( $10.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )とPr元素( $6.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )と異なるためと考えられる。一方、サンプルのPr含有量を増やすことにより、従来のNd-Fe-Bボンド磁石に比べて保磁力を高めることができた。この研究では、PLDによって小型モータに適用できる直径約0.5 mmの細いステンレスシャフト上に、保磁力( $H_{cj}$ )が約1250 kA/m、250  $\mu\text{m}$ 厚のPr-Fe-Bフィルム磁石を試作した。

**Piri Reis University(トルコ) の Akdogan らは**、NdFeB/Feハイブリッドマイクロ磁石をフォトリソグラフィ技術で試作した。MEMS、マイクロフレイディスク、マイクロロボティクスでの幅広い応用分野があり、高性能マイクロ磁石の合成は興味深い。また、次世代のハード磁石開発のモデルシステムになる可能性も

高い。厚さがナノメートルのNdFeBマイクロ粉およびFeナノ粉を、界面活性剤を使った遊星ボールミルで試作した。ミリング時間を変えることで高アスペクト比のNdFeBフレークと平均サイズ20 nmのFeナノ粒子を生成した。NdFeBの室温保磁力は、8時間のミリング後に最大3.1 kOeに達した。フォトリソ SU-8とNdFeBおよびFeの粉末をさまざまな粉末対レジスト比で混合した。SU-8は、耐薬品性とMEMS技術での利用に適しているため選択した。SU-8/NdFeB/Feのマイクロアイランドは、製造元が推奨する純粋なSU-8に従って準備することで柱状のハイブリッドマイクロマグネットの製造に成功した。次世代MEMSの開発への道を開くことができる。

**University of Vienna(オーストリア) の Huber らは**、従来の溶融フィラメント製造方法(FFF)の3Dプリンター用に、PA12に40 vol.%から55 vol.%の $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ を混合して直径1.75 mmのフィラメントを試作した。印刷した磁石の詳細な機械的および磁気的調査をした。フィラーの含有量が多いと、ポリマーボンド磁石の磁気性能は向上するが、その一方で、加工性が悪化する。最大充填率は55 vol.%でも印刷は可能であったが、フィラメントがもろいため、非常に制御された方法でフィラメントの供給が必要であった。一方、充填率が40~50 vol.%の場合は良好な印刷が可能であった。外部配向磁場でPA12マトリックス内のSrフェライト粒子を配向した。異方性構造にすることで、残留磁化を40%増加できた。55 vol.%充填フィラメントでは残留磁束密度212.8 mT、保磁力307.4 mTが得られた。複雑な外部磁界による磁気異方性構造の印刷は、ハルバツハ配列の磁石で得た。有限要素法に基づく逆磁場モデルを使うことで、粒子の向きと印刷の品質を非破壊的な方法で推定した。FFFで製造された磁石のヤング率や引張強度などの機械的特性は、ストランド間のポイドを回避することがほとんどできないため、体積密度も従来の処理対象の場合と同じ範囲にはないため、射出成形で製造した磁石と比較して約14%低くなった。

**Zhejiang University of Technology(中国) の Zheng らは**、サブミクロンサイズの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を作製するための新しい還元拡散法を開発した。最初に、超音

波スプレー熱分解と水素還元 (USP-HR) によって優れた分散性を持つサブミクロンサイズの  $\alpha$ -Fe/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合前駆体を調製した。次に、この前駆体を Ca の還元拡散と窒化によって Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 粉末にした。USP-HR によって調製された前駆体は  $\alpha$ -Fe と Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の球状粒子で単分散の均一な複合体であった。 $\alpha$ -Fe と Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、複合球状粒子のインターカレーション構造で存在する。これにより、サイズと分散が均一な超微細 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 粒子を調製するための条件が得られた。Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> が他の不純物相を含まないサブミクロンサイズの粒子で構成される単相であることを示した。物性測定により、 $0.616 \pm 0.347 \mu\text{m}$  粒子の保磁力が  $14.7 \text{ kOe}$  に達したことが分かった。

## 軟磁性材料

**University of Nottingham(UK) の Stratta らは**、3D の異機種統合のためにより効果的なゲルキャストプロセスを提案した。ゲルキャストはセラミック製造で確立されたプロセスであり、最近ソフトフェライトでも成功することが証明されている。この方法は、磁性部品 (トランスやインダクタなど) がパワーモジュールの基板に 3 次元的に統合されているパワーエレクトロニクスアプリケーションにとって特に興味深い。主な特徴は、低固体負荷 (65 wt%) と触媒なしのゲル化であり、鑄造と脱気の手続きを改善した点である。形状の柔軟性と磁気特性の両方の点で、パワーモジュールにインダクタを 3D 統合するための成功した製造技術であるが、SEM イメージングと電気測定を組み合わせることで検討した結果、粒径は主な損失に影響を与えるが、多孔度のため透磁率の大幅な低下を引き起こすことが分かった。

**China Three Gorges University(中国) の Chen らは**、回転磁化下のナノ結晶合金の磁気特性を高周波回転磁気特性試験システムで測定した。回転磁化下での磁気特性の測定結果がないため、高出力システムの省エネルギーのためのナノ結晶合金のアプリケーションは制限されている。高周波回転磁気特性試験システムとして試験システムに基づいて、ベクトル磁束密度 B とベクトル磁場強度 H の回転軌跡を測定した。ナノ結晶合金の回転コア損失と異方性について分析した。回転鉄損曲線の典型的な傾向が得られるが、ヒステリシスループのねじれの問題があるためさらに検討する必要がある。

**Tianjin University(中国) の Shi らは**、磁場中熱処理したナノ結晶 Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>、(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> および Ni<sub>10</sub>(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>63.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> 合金の高温での軟磁気挙動を、初期透磁率 ( $\mu$ -T 曲線) の温度変化で調べた。560°C での磁場中熱処理により Co および NiCo を含む Finemet では室温から比較的高い温度まで  $\mu$  が持続的に増加することが分かった。残留アモルファスのマトリクスに単一の bcc 構造のナノサイズの粒子が埋め込まれた形になっている。特に磁場中熱処理した NiCo 含有の Finemet の  $\mu$  は、磁場アニーリングなしのサンプルに対して、200 ~ 600°C の温度範囲で明らかに改善されている。このような改善は隣接する粒子間の交換結合相互作用の強化に起因するとしている。

**Würth Elektronik eiSos GmbH Co. KG(ドイツ) の Dinulovic らは**、薄膜技術を使用してシリコン基板上に製造された棒状磁気コアを備えたマイクロトランスの開発、特性評価、およびアプリケーションについて説明した。磁気コア、コイル、絶縁層は、スパッタリング PVD (物理蒸着) または CVD (化学蒸着) プロセスで成膜した。絶縁材料としては、二酸化ケイ素と窒化ケイ素のみを使用した。デバイスは小型で、チップサイズは  $1600 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$  で高さは  $10 \mu\text{m}$  未満である。トランスの巻数比は 1 : 1 で、約 40 nH の自己インダクタンスを実現した。マイクロトランスの最小測定破壊電圧は 1250 V (DC) であった。マイクロトランスデバイスは、20 MHz までの周波数に適用できる。このデバイスは、量産装置の 12 インチシリコン基板上に製造した。

**東北マグネットインスティテュートの宇治ら**は、「HPWA/YK」という改造した水噴霧システムを使用して、飽和磁束密度 (Bs) が高く、大きな粒子を含むナノ結晶軟磁性粉末の製造を試みた。メジアン径 D<sub>50</sub> ~ 15  $\mu\text{m}$  の粒子を含み、Fe<sub>83.3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.7</sub> から構成されるほぼ完全にアモルファスの粉末が得られた。HPWA/YK で生成された粉末の一次再結晶エンタルピー  $\Delta H_1$  は、従来の水噴霧法で生成された粉末よりも大きかった。これらの結果は、HPWA / YK が従来の水噴霧システムよりも高い急冷効果があることを示している。粉末の真円度は、ガス圧と水圧の比率 Pg/Pw を 0.78

として、713 K でアニーリングした後、粉末は良好な磁気特性を示した (Bs=1.66 T; Hc = 155 A/m)。

**Youngstown State University(USA) の Ahmadi らは**、非磁性マトリクスに埋め込んだ長い磁性ナノワイヤー (NW) の配列のマイクロマグネティック分析をした。直径が数百ナノメートルのオーダーの NW の場合、異方性エネルギーと交換エネルギーは無視できるため、総自由エネルギーはゼーマンエネルギーと静磁エネルギーの合計である。最小静磁エネルギーは最大ゼーマンエネルギーに対応し、NW の半分は外部磁場に平行に磁化され、残りの NW は外部磁場に反平行に磁化される。この研究は、磁化反転プロセスにおける磁気モーメントの渦の振る舞いを示している。さらに、ナノコンポジットのヒステリシスループ領域は、20 ~ 200 nm の範囲の NW 直径に反比例する。ワイヤの直径が増加すると、長い NW のアレイのヒステリシス損失が減少する。その結果、小型化とエネルギー損失の間のトレードオフで、生物学アプリケーション用に最適化された磁気センサーなどの NW ベースのデバイスの設計に道を開く。

**Monash University(オーストラリア) の Parsons らは**、ナノ結晶軟磁性材料作製時に生じる自己加熱効果について調査した。ナノ結晶軟磁性材料は Fe ベースのアモルファス前駆体の一次結晶化で調製されることが知られている。結晶化反応は発熱反応であるため、アモルファスの前駆体は、ナノ結晶化のプロセス中に、周囲と比較して温度が一時的に上昇する。一次結晶化の典型的な潜熱 (~ 100 kJ/kg) を考慮すると、この温度上昇は、適切に制御されないと、数百度を超える可能性があり、望ましくない磁気的に硬い化合物の形成につながる。この影響は、適度な加熱速度でアニールされた孤立したリボンでは一般的に小さくなる。しかし、最近の高い加熱速度と短いアニーリング時間の採用により、サンプルサイズが小さい場合でも自己加熱効果が関係するようになった。ナノ結晶 Fe<sub>86</sub>B<sub>14</sub> の微細構造と磁気特性に対する自己発熱の影響を調べた。自己加熱効果により、加熱速度が 3 K/s 以上の赤外線炉で真空中熱処理しても、磁気的に硬い Fe-B 化合物生成は回避できないことが分かった。ただし、超高速アニーリングプロセスでは使用する銅ブロッ

クの高い熱伝導率により、アニーリング中の自己加熱による温度上昇を防ぐことができ、不要な化合物の形成を回避できた。有限要素解析を赤外線アニーリング中の自己発熱の程度を予測するために使用した。

**長崎大学の柳井らは**、無電解めっき法を用いて Fe-Ni 厚膜 ( $>1 \mu\text{m}$ ) を作製し、磁気特性と結晶構造を評価した。堆積速度は、本研究で使用される還元剤であるジメチルアミンボラン (DMAB) の濃度に依存し、DMAB 濃度が  $3 \text{ g/L}$  よりも高い場合、 $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  膜で高い堆積速度 ( $>10 \mu\text{m/h}$ ) が得られた。膜の構造解析から、アモルファス磁性相に非常に微細な fcc Fe-Ni 結晶が存在することがわかった。表面状態改善のための Co 添加剤の検討から、少量の Co が効果的に働き、平滑な表面が得られることが確認できた。その結果、保磁力が低く ( $50 \text{ A/m}$ )、表面が平滑な Fe-Ni 系の厚膜が得られた。

**RICOH Electronic Devices Co., Ltd. の原らは**、小型の DC/DC コンバーター用の平面インダクターと変圧器のために、磁性粉末複合材料のスプレーコーティングプロセスを提案した。これは、フェライト (その他の磁性粉末およびフレーク) に使用できる低温 ( $\leq 150^\circ\text{C}$ ) プロセスである。市販の Ni-Cu-Zn スピネルフェライト粒子とエポキシ樹脂のコンポジットが、コイル厚さを  $1 \mu\text{m}$ 、ライン/スペース =  $56/9 \mu\text{m}$ 、Si 基板に 10 ターンの  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  の平面スパイラルインダクターに適用できた。このインダクタンスは、抵抗増加させることなく最大  $5 \text{ MHz}$  まで  $157 \text{ nH}$  から  $205 \text{ nH}$  (30%) に増大できた。提案されたスプレーコーティングプロセスによる物理的ストレスは、インダクタンスが大きく抵抗が低いため、無視できる程度であり、小型・低背の電源回路の実現に役立つ。

**CSIC (スペイン) の Urdiroz らは**、CoZrTa (B) 薄膜の磁気特性と微細構造に及ぼす B 原子の導入の影響を調べた。CoZrTa 薄膜の軟磁気特性を調整することは、実際のアプリケーションで磁気記録の安定性を高めるための重要な問題である。CoZrTaB 薄膜の面内保磁力は CoZrTa 薄膜に比べて小さかった。高解像度透過型電子顕微鏡によれば、CoZrTa 薄膜では部分的に結晶化しているが、CoZrTaB 薄膜はアモルファスであり、長距離無秩序特性が保たれている。これは、B 原子が結晶化を阻害し、アモルファス形成に積極的な役割を果たすことを示している。X 線電子分光分析によれば、CoZrTaB 薄膜に  $\text{Co}_2\text{B}$  合金が存在することがわかった。これにより薄膜のギブス自由エネルギーが増加し、膜が結晶化するためのエネルギー障壁が増加し、結晶化を妨げ、アモルファス構造の形成が誘導される。これが CoZrTaB 薄膜で良好な軟磁気特性が得られる理由としている。