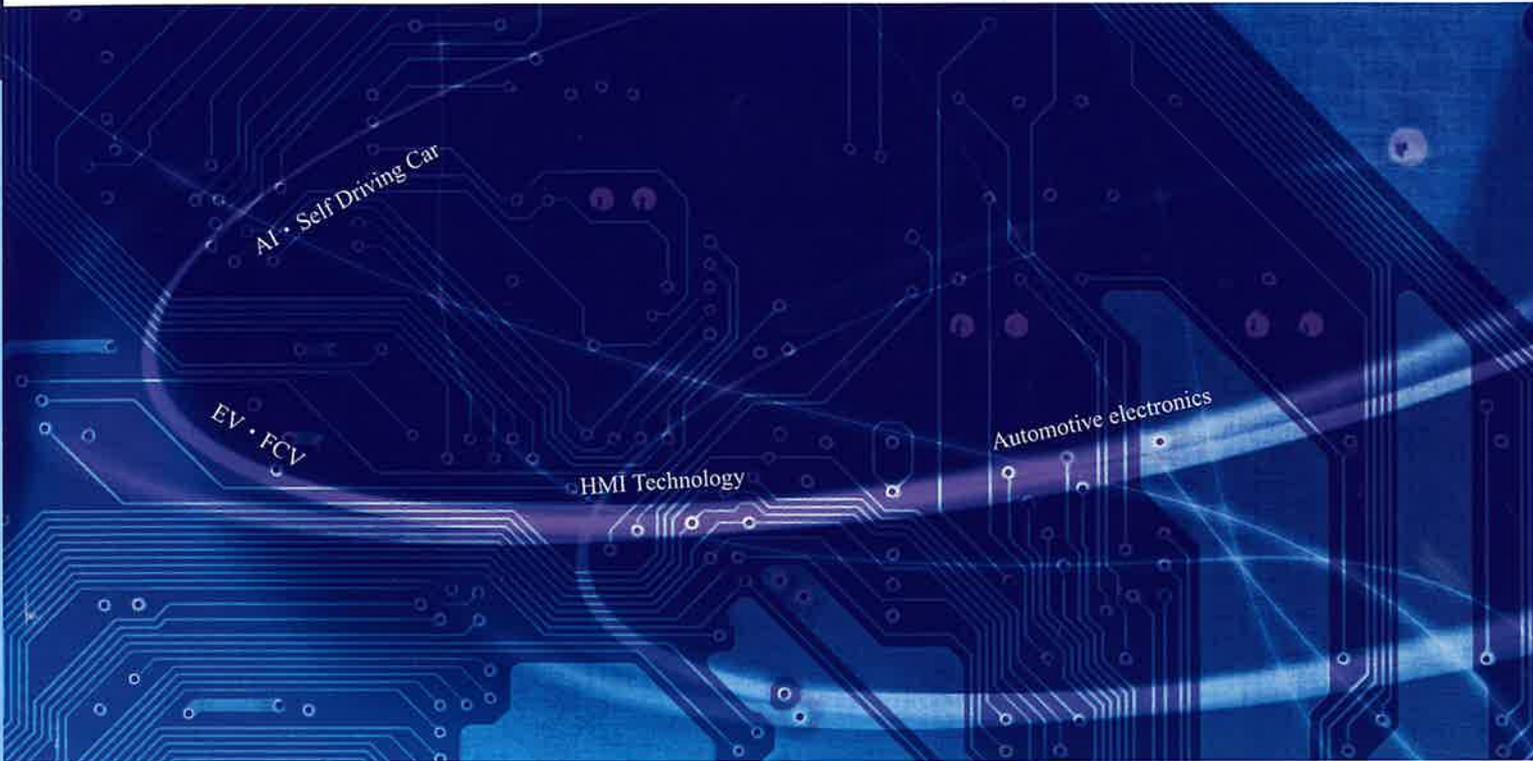


# 月刊車載テクノロジー

Automotive Technology



**特集 1** 先端半導体パッケージ技術の最新動向と材料開発

**特集 2** EV・HEV向けモーターの開発動向と材料技術

## <車載テクノロジー最前線>

持続可能な有機電池の創製

反射・発光表示が可能なデュアルモードディスプレイ

AEM水電解水素発生装置の紹介と適用事例

水溶液系二次電池の研究開発 ～高エネルギー密度化と高耐久化～

月刊



2025 Mar.

# 月刊車載テクノロジー

Automotive Technology 2025.03

## 特集1 先端半導体パッケージ技術の最新動向と材料開発

2.xD パッケージにおける最先端実装技術と技術課題

(株)レゾナック 姜 東哲 ————— 1

半導体実装へのインプリント技術応用

コネクテックジャパン(株) 小松 裕司 ————— 7

先端半導体パッケージに向けたダイレクト露光装置の作動原理と今後の展望

(株)オーク製作所 長谷川 祐哉 ————— 13

半導体デバイス製造における接合技術と低温接合プロセス

東北大学 日暮 栄治 ————— 17

マイクロプロセッサの伝熱経路と熱管理手法

足利大学 西 剛伺 ————— 25

## 特集2 EV・HEV 向けモーターの開発動向と材料技術

BEV・HEV 用主機モータの開発動向と冷却・放熱技術

モリモトラボ 森本 雅之 ————— 31

電磁鋼板の部分非磁性改質技術の開発とロータコアへの応用

愛知製鋼(株) 濱田 典彦 ————— 37

省レアアース SmFe 系新規磁石化合物の開発とその磁気物性

(国研)物質・材料研究機構 高橋 有紀子 ————— 42

SiC インバータ駆動モータコイルの部分放電現象と電気絶縁技術

兵庫県立大学 菊池 祐介 ————— 49

# 省レアアース SmFe 系新規磁石化合物の開発とその磁気物性

高橋 有紀子 (国研) 物質・材料研究機構 磁性スピントロニクス材料研究センター

## 1. はじめに

1992年の国連地球サミットでゼロエミッションが提唱されて以来、私たちはあらゆるところで廃棄物や温室効果ガスなどの環境排出物を限りなくゼロにすることを目指している。温室効果ガスである二酸化炭素の削減への要請は大きく、自動車を始め様々な機器の電動化が進んでいる。電動機器では電気エネルギーを力学的なエネルギーに変換する必要があるが、それを担っているのがモーターである。モーターの回転には永久磁石が必要不可欠であり、電気自動車応用では高特性ネオジム磁石が使われる。

ネオジム磁石は1984年に佐川博士によって開発され、現在においても世界最強の磁石として電気自動車のモーターを始め、風力発電用のタービンなど、様々なところで大量に使われている。Ndの消費増加傾向に対して、Ndはサプライリスクの大きい元素でもあるため、Ndの含有量をできるだけ少なくした省Nd永久磁石の開発、またはNdよりもサプライリスクの低い希土類元素を用いた新規永久磁石の開発、さらには希土類元素を全く使わない希土類フリー磁石の開発がなされている。

我々は次世代の新規永久磁石の開発を目的として、Ndよりもサプライリスクが小さいSm系に着目し、新規永久磁石材料の開発を行ってきた。図1に磁石材料開発のベンチマークを示す。横軸に磁化、縦軸に異方性磁界、さらに色でキュリー点を示している。磁化・異方性・キュリー点は磁石材料で最も重要な磁気物性値であ

り、いずれも高い値が望まれる。グラフの中には既知の磁石材料を示しているが、我々が目指す材料は高磁化・高異方性を示すグラフの右上の領域の材料である。その領域には2つの材料系がプロットされているが、これらは我々が薄膜で行った原理実証実験の結果である。磁石の応用製品はバルクなので、薄膜の結果とバルク磁石特性は一對一には対応しないが、磁石材料としてのポテンシャルを示すには便利な図である。ここでは、我々が行ってきた薄膜によるSm系新規磁石材料開発について紹介したい。

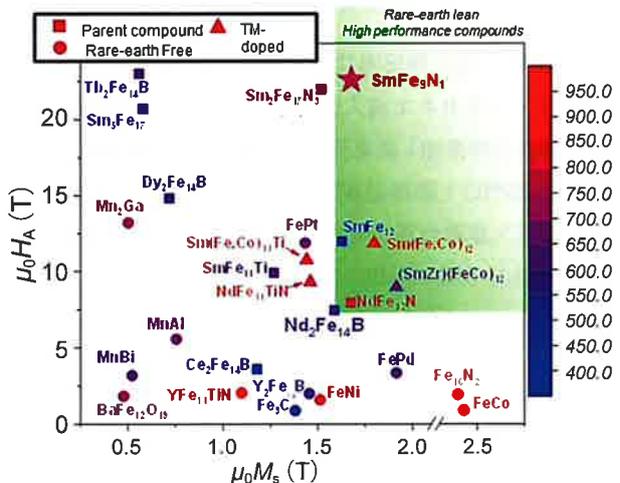


図1 Benchmark of well known permanent magnets

## 2. SmFe 系希土類化合物の結晶構造

省レアアース SmFe 系希土類化合物とは、CaCu<sub>5</sub> 構造を持つ SmFe<sub>5</sub> 化合物の Sm を Fe のダンベルで置換した SmFe<sub>z</sub> (z=5~12) を指す。Fe ダンベルで置換すると様々な構造を示すため、まずそれについて説明する。

図 2 (a) には CaCu 型の SmFe<sub>5</sub> 化合物 (1-5) の結晶構造を示す。ピンクが希土類元素、青が Fe を示す。Fe 原子だけで構成される六角形の中心に希土類元素が配置された層と Fe 原子だけで構成された六角形の層が交互に積層した構造を取る。この希土類原子だけを残して、縦に 3 つ格子を並べたものを図 2(b) に示す。z 軸方向の希土類原子の並びを左から 1 から 5 の数字を付けている。希土類原子の 1/3 を Fe のダンベルで置換すると R<sub>2</sub>M<sub>17</sub> 型の結晶構造を取る。2-17 型構造には Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 構造と Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 構造の 2 種類がある。Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 型構造は、図 2(c) に示すように上から 2 番目と 5 番目、3 番目の希土類原子をダンベルで置き換える。上から 2 番目と 5 番目、3 番目、1 番目と 4 番目を Fe のダンベルで置換したものが Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 型構造である。R が軽希土類元素の場合には Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 型構造を、重希土類元素の場合には Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 型構造を取ることが知られている。さらに半分の R をダンベル Fe で置換すると図 2(e) に示すような ThMn<sub>12</sub> 型構造

造を持つ、RFe<sub>12</sub> 化合物 (1-12) が形成される。R 元素をランダムに Fe ダンベルで置換したものを TbCu<sub>7</sub> 型化合物 (1-7) という。

ここではまず 1-12 型化合物の薄膜による単相形成と磁気物性値、さらには保磁力制御について紹介する。次に最近我々のところで検討している 1-7 系化合物の薄膜による単相形成と磁気物性値について紹介する。

## 3. ThMn<sub>12</sub> 型 SmFe<sub>12</sub> 化合物の磁気物性と組織制御

1-12 系化合物は 1984 年に大橋博士らによって見出された化合物である<sup>1)</sup>。1-12 系化合物は希土類化合物の中でも最も Fe 濃度が高いため高い磁化が期待される物質である。しかし、1-12 系化合物は高温安定相であるため、室温で構造を安定化させるためには Ti や V などの非磁性元素を添加する必要がある<sup>2,3)</sup>。非磁性元素の添加は単に磁化を希釈するだけでなく、非磁性元素が Fe とは反対向きの磁化を持つ場合もあり、非磁性元素添加による磁化の低減は意外に大きい。また、磁石として使うには、高い磁化だけでなく高い保磁力も必要となる。保磁力とは、一度磁化を飽和させたのちに逆方向に磁場を印加したときに磁化がゼロになる磁場を指し、ここでは上方向の磁化を持つ磁区と下方向の磁化を持つ磁区の体積

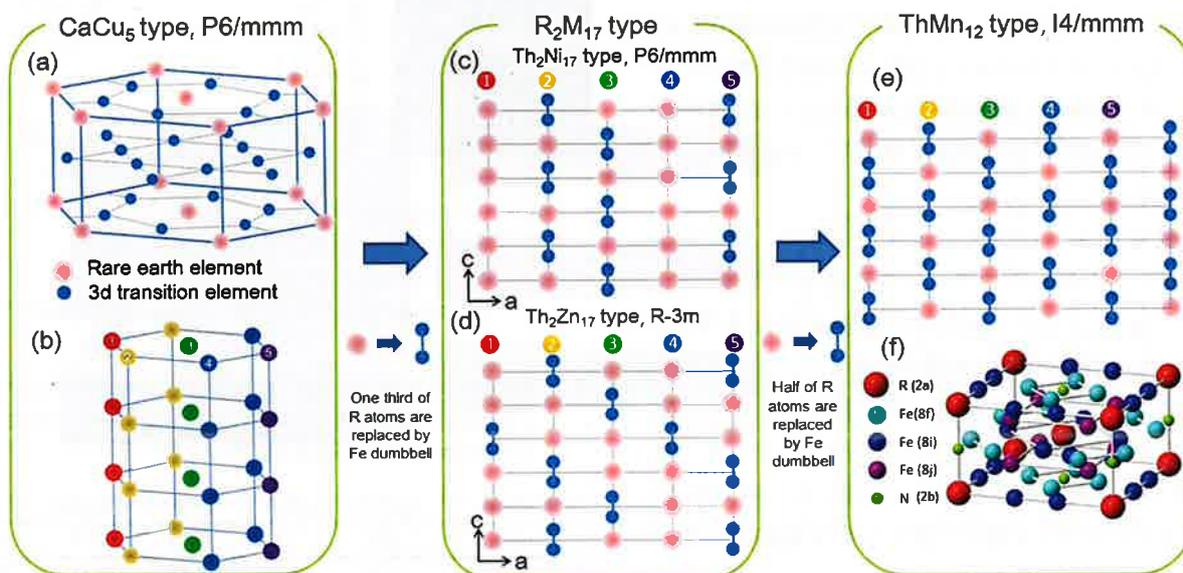


図2 Schematic views of (a) crystal structure of CaCu<sub>5</sub> type, (b) stack of three CaCu<sub>5</sub> type crystal structure, (c) Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> type structure, (d) Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> type, (e) (f) ThMn<sub>12</sub> structure<sup>13)</sup>

が等しくなる。磁石材料では高い保磁力が求められる。高い保磁力を得るには、磁化反転の核形成を抑え、さらに磁壁移動しにくくする必要がある。磁化反転の核形成は異方性の弱い所から始まるとされており、粒界や表面、異方性の低い粒子などが磁化反転核になりうる。磁壁移動を妨げる方法としては、ピンングサイトを入れる方法がよく使われる。例えば、粒界の非磁性材料を磁壁移動のピンングサイトとして活用する方法はネオジム磁石で保磁力を高くするために使われている。1-12系化合物においてもFeなどの低い異方性を持つ粒子や表面や界面が磁化反転の核形成サイトとなるのはネオジム磁石と同様である。磁壁移動のピンングサイトになる非磁性粒界相は、ネオジム磁石の場合にはネオジムリッチ相が平衡相として存在するが、1-12化合物の場合には平衡する非磁性化合物が存在せず高保磁力が得られていない。期待したほど高い磁化が得られなかった点と高保磁力が得られなかった点、さらに1986年には佐川博士によりネオジム磁石の発見があった<sup>4)</sup>こともあり、その後しばらくの間1-12系化合物が注目されることはなかった。しかし、2010年のレアアースショックにより、国内での省レアアース希土類磁石開発の気運が高まり再び1-12系化合物が注目されている。

これまで1-12化合物はバルクでの検討が主にされており、構造安定化元素を添加しない1-12化合物はバルクでの合成が困難であったため磁気物性値が明らかになっていない。ポストネオジム磁石の可能性を検討するために、準安定相でも比較的形が可能なスパッタ法により1-12化合物の単結晶薄膜を作製し、その物性値について検討した。

薄膜はマグネトロンスパッタ法により、SmとFeのターゲットを用いたコスパッタ法により作製した。図3(a)に示すようにMgO(001)単結晶基板を用い、下地層としてVを20nm成膜し、その上に1-12を約300nm成膜した。なお、磁化・異方性・キュリー点を向上させることを目的としてCo添加も行っている。最後に酸化防止のためにVを20nm成膜した。図3(b)に面直およびサンプルを傾けて測定したX線回折パターンを示す。面直方向のXRDパターンには(002)および(004)からの強い回折線が観測されており膜がc面配向

していることがわかる。膜を傾けることにより他の面からの回折線が観測できるようになり、1-12の超格子線である(132)や(332)といった回折線が明瞭に観測され、膜が1-12化合物で構成されていることがわかる。断面のTEM像を図3(c)に示している。エピタキシャル成長しているものの、柱状構造を示している。粒界部分の高分解能像から、若干方位が傾いた粒子で構成されていることがわかる。図3(d)には磁化の温度依存性を示す。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BおよびSmCo<sub>5</sub>についても示した。Coを含むSm(Fe<sub>0.81</sub>Co<sub>0.19</sub>)<sub>12</sub>化合物では300Kでの磁化が他の磁石材料よりも高く、キュリー点もNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bよりも高いことがわかる。異方性については実験結果をここでは示していないが、表1に示すようにNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bよりも高いことを確認している。

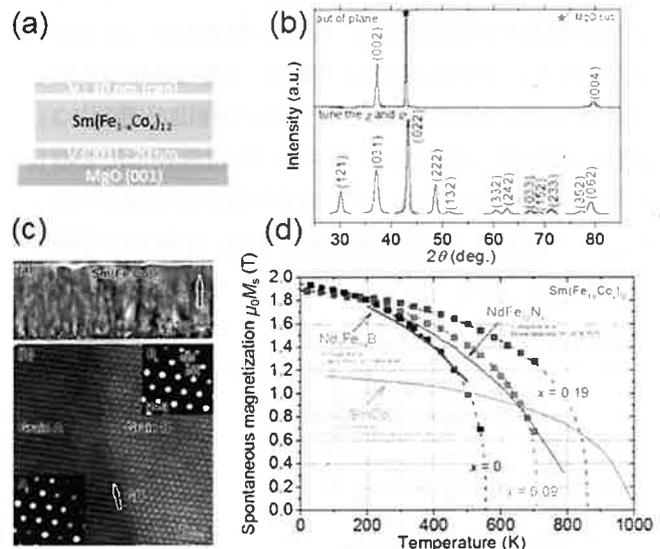


図3 (a) Schematic view of film stack  
(b) out-of-plane and in-plane XRD patterns  
(c) cross-sectional TEM images  
(d) temperature dependence of magnetization<sup>11,12)</sup>

表1 Saturation magnetization ( $\mu_0 M_s$ ), anisotropy field ( $\mu_0 H_A$ ), anisotropy constants ( $K_1$  and  $K_2$ ) and Curie temperature ( $T_c$ ) in Sm-Fe based compound and Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

Materials	$\mu_0 M_s$ (T)	$\mu_0 H_A$ (T)	$K_1$ (KJ/m <sup>3</sup> )	$K_2$ (KJ/m <sup>3</sup> )	$T_c$ (K)
SmFe <sub>12</sub>	1.64	7.6	5.56	0.11	555
Sm(Fe <sub>0.81</sub> Co <sub>0.19</sub> ) <sub>12</sub>	1.78	8.2	4.37	0.71	859
SmFe <sub>9</sub> N	1.64	22.6	19.1	-2.2	771
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	1.61		4.9		588

$\text{Sm}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.09})_{12}$  化合物の磁化・異方性・キュリー点が  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  よりも高いので、高い保磁力が得られれば次世代磁石材料としての可能性がある。高い保磁力を得るには、前にも述べたように磁化反転の核発生をなるべく抑え、磁壁移動を妨げるような微細組織を実現する必要がある。本研究では  $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_{12}$  化合物単相の薄膜なので、磁化反転の発生核となりうる Fe などの異方性の低い相は存在しない。ここでは磁壁移動を妨げるような微細組織の制御について紹介する。磁壁移動を妨げるような組織として、粒界に薄い非磁性材料を浸透させたようなものが好ましい。本研究でもネオジウム磁石の粒界拡散実験を参考に CuGa などの共晶温度が低い非磁性合金を用いて粒界拡散をしたところ 0.8 T 程度の保磁力を得た<sup>5)</sup>。図 4 には、B をコスパッタ法により導入した

ときの磁化曲線の変化を示す<sup>6)</sup>。B を添加することにより保磁力が 0.1 T から 1.2 T まで大きく増加した。図 5 (a) に B を添加したサンプルの面内と断面の TEM 像を示す。(b) と (c) に示す 3 次元アトムプローブの結果から、約 50 nm の 1-12 粒子が B リッチなアモルファス粒界相に囲まれたグラニューラー組織となっていることがわかる。粒界相の Fe 組成は 1-12 主相と同様であることから粒界相は強磁性と判断されるが、主相と粒界相の磁性の違いが磁壁移動のピンングサイトとなり 1.2 T の保磁力が実現したと考えられる。B 添加は薄膜では保磁力増大にうまく寄与したが、バルクでは Ti などの構造安定化元素とボライドを形成してしまい保磁力増大の効果はなかった。

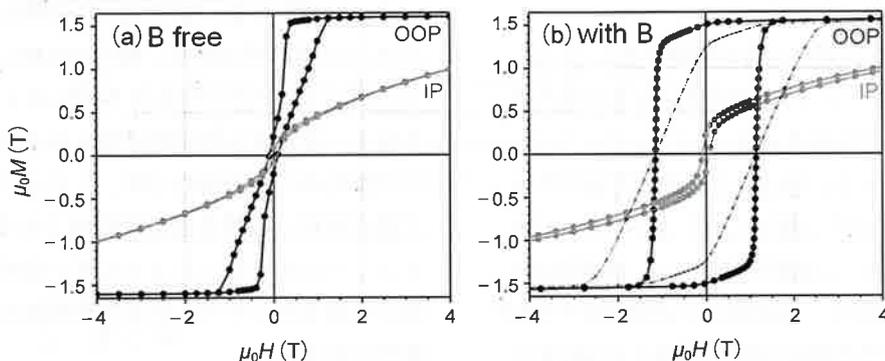
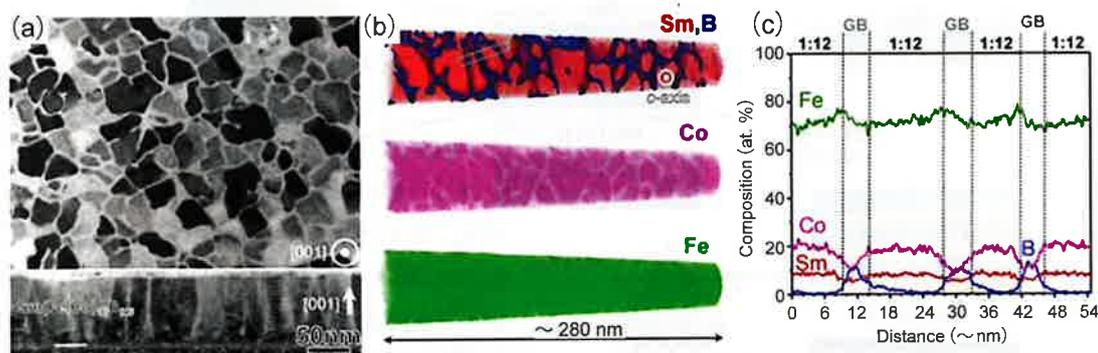


図 4 Magnetization curves in (a)  $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12}$  and (b)  $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12}\text{B}_{0.5}$  thin films<sup>6)</sup>



(a) In-plane and cross-sectional bright-field TEM images  
(b) atom maps of Sm&B, Co and Fe in  $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12}\text{-B}$  with  $\mu_0H_c = 1.2$  T by taken 3 dimensional atom probe. The threshold of the iso-surface of a B-rich region is 8 at%  
(c) Composition graph calculated from selected volume marked in (b)

図 5 Microstructure of  $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12}\text{B}_{0.5}$  film<sup>6)</sup>

#### 4. TbCu<sub>7</sub>型 SmFe<sub>z</sub> (Z=7~11) 化合物の磁気物性

1-12化合物はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bよりも磁化・異方性・キュリー点が高いことが示されたが、高い保磁力を得るために微細組織のさらなる制御が必要である。磁石で重要な磁気物性値が高くて高保磁力が得られないことには磁石として使うことができないことを痛感し、自然まかせで保磁力が出る系を検討したいと考えるようになった。そのような系に1-7が挙げられる。1-7はCaCu<sub>5</sub>構造の希土類サイトをランダムにFeダンベルで置換したものであり、1-12ほどFeダンベルで希土類サイトを置換しないので高い磁化は期待できないが、1-12のように構造安定化のために非磁性元素を添加する必要がない。また過去の文献では1T程度の保磁力がすでに報告されており<sup>7,8)</sup>、何等かの保磁力メカニズムが存在していることを示唆している。

最近、データ科学を活用した材料開発が進んでいる。そのためにはハイスループット材料創製と評価が要求され、我々もその準備を進めている。1-7系については、磁気物性値が未知であると同時に最適組成も明らかになっていない。そこで我々は図6に示すようなコンビナトリアル的な手法を用いて薄膜作製を行い、最適組成をハイスループットで見出し、最適組成で詳細解析を行った。薄膜はサファイヤ単結晶(0001)基板上にMoを下

地層として成膜し、その後コンビナトリアルスパッタでSmとFeのウエッジ膜を交互に成膜することにより図6(b)に示すような1つの薄膜サンプルの中に1-5から1-12の組成傾斜をつけた薄膜を作製した。なお、基板・Mo下地・1-7の結晶方位関係は図6(c)のようにになっている。多点XRD測定により1-7相の体積分率が一番大きく、Feの体積分率が小さい組成として1-9の組成を選択した<sup>9,10)</sup>。

図7(a)に1-9薄膜の膜構成と窒化の手順を示した。図7(b)には窒化前後の面直方向のXRDパターンを示す。窒化をすることにより1-7相に起因する回折線が低角側へシフトしており、格子が膨張していることがわかる。図7(c)には断面の低倍と高分解能STEM-HAADF像を示す。窒化処理をする前の1-7がMo下地上にエピタキシャル的に成長し、表面が平坦であることがわかる。図7(d)には磁化の温度依存性を示す。Co等の添加がない場合と比較しているが、キュリー点および室温の磁化はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bよりも高いことがわかる。また異方性磁界は図1および表1に示すように22Tもの大きな値を示す。このように1-7系において磁石材料で重要な磁気物性値である磁化・異方性・キュリー点がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bよりも高い組成を見出した。保磁力を得ることができれば次世代磁石材料としての可能性がある。

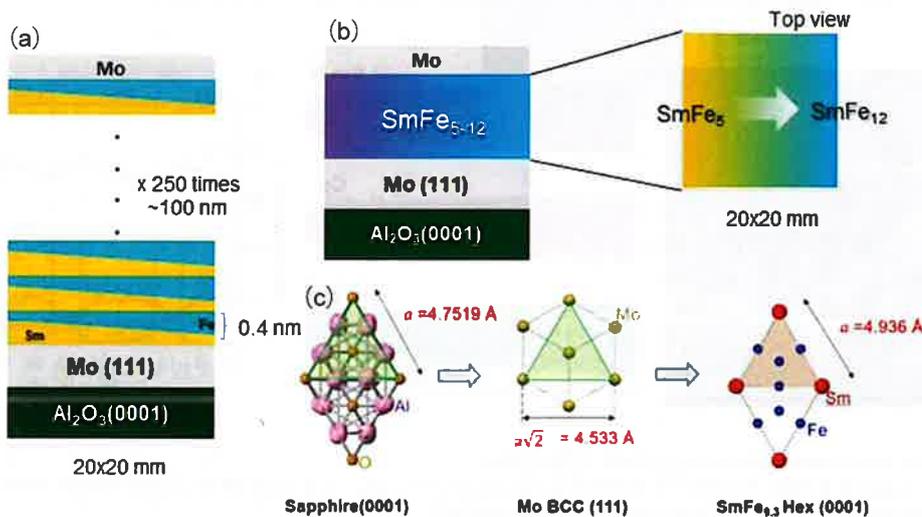


図6 Schematic views of (a) the film stack, (b) compositionally graded films. (c) lattice orientation relationship between Sapphire(0001), Mo(111) and 1-9(0001)

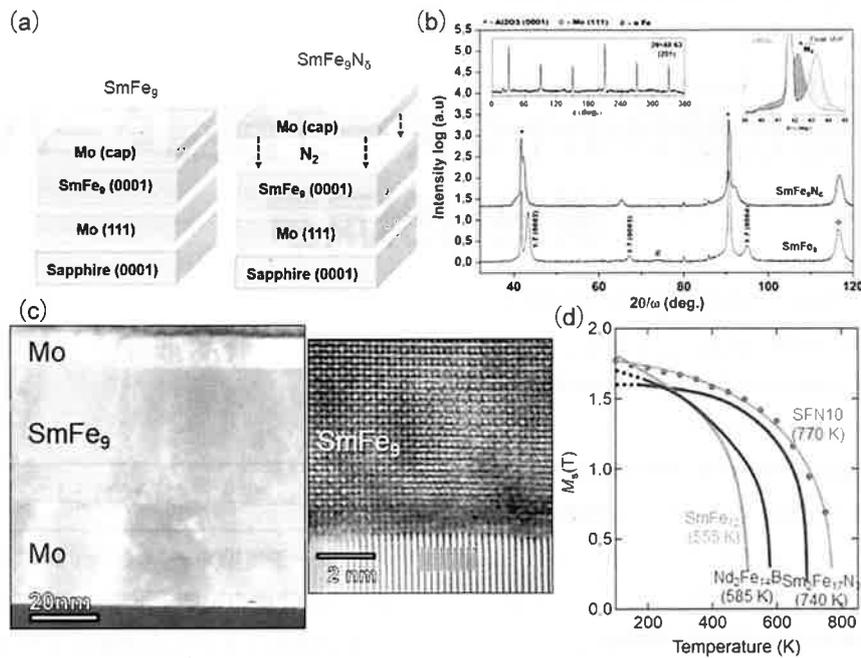


図7 (a) Schematic view of the film with and without nitriding process  
 (b) XRD patterns in the samples with and without nitriding process  
 (c) Cross-sectional STEM-HAADF images with low and high magnification  
 (d) temperature dependence of saturation magnetization

## 5. まとめ

持続可能な社会の実現、二酸化炭素削減を目指しあらゆるものが電動化されている。電動化製品の性能はモーターすなわち永久磁石に大きく依存しており、用途に応じた永久磁石開発が望まれている。ここでは、ネオジム磁石を超える次世代の省希土類磁石の材料開発について紹介した。物質としてはNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bを超えるポテンシャルのあるものが見出されているが、これらを磁石として使うには保磁力を出す必要がある。磁性材料の保磁力メカニズムは多くの要因が複雑に相関するのでその完全な理解は難しいが、薄膜実験で系を単純化することにより高保磁力化のための微細組織制御の方向性を示すことがバルク磁石開発の一助となるはずである。

## 謝辞

本研究は、平山 悠介博士(現 AIST)、小川 大介博士、H. Sepehri-Amin 博士、大久保 忠勝博士、宝野 和博博士、広沢 哲博士との共同研究で得られた結果です。文科省元素戦略プロジェクト、文科省データ創出・活用型待てるある研究開発プロジェクト(JPMXP1122715503)の支援を受けました。

## 文献

- 1) K. Ohashi, Y. Yokoyama, R. Isugi, Y. Tawara. *IEEE Tran. Magn.* **23**, 3101 (1987)
- 2) Hu BP, Li HS, Gavigan JP, et al. *J. Phys. Condens Matter.* **1**, 755 (1989).
- 3) R. Coehoorn, *Phys. Rev.* **B41**, 11790 (1990)
- 4) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.*, **55** 2083 (1984)

- 5) D. Ogawa, X. D. Xu, Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, S. Hirose, K. Hono: *Scrip. Mater.*, **164** 140 (2019)
- 6) H. Sepehri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, G. Saito, Y.K. Takahashi, D. Ogawa, T. Ohkubo, S. Hirose, M. Doi, T. Shima, K. Hono: *Acta Mater.*, **194** 337 (2020)
- 7) T. Saito and D. Nishio-Hamane, *J. Magn. Magn. Mater.* **560**, 169638 (2022)
- 8) S. Sakurada, A. Tsutai, T. Hirai, Y. Yanadida, M. Sahashi, S. Abe, T. Kaneko, *J. Appl. Phys.* **79**, 4611 (1996)
- 9) A.R. Dilipan, D. Ogawa, H. Sepehri-Amin, P. Tozman, T. Hiroto, K. Hono, Y.K. Takahashi, *Acta Mater.* **274**, 119996 (2024)
- 10) A.R. Dilipan, H. Sepehri-Amin, R. Modak, V.K. Kushwaha, Y. Sakuraba, K. Uchida, K. Hono, Y.K. Takahashi, *J. Alloys Compd.* **1010**, 177723 (2025)
- 11) Y. Hirayama *et al.*, *Scripta Mater.* **138**, 62 (2017)
- 12) D. Ogawa *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **497**, 165965 (2020)
- 13) Y.K. Takahashi, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **22**, 449 (2021)