

平成 21 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18560321
 研究課題名 (和文) 自己組織化する高分子を用いた
 金属-高分子ナノグラニューラ薄膜のウェットプロセス形成
 研究課題名 (英文) Electrodeposition of metal-polymer nano granular films using
 self-assembling polymers.
 研究代表者
 藤田 直幸 (Fujita Naoyuki)
 奈良工業高等専門学校・電気工学科・教授
 研究者番号 90249813

研究成果の概要：有害な電磁波の吸収を行う新素材などとして注目される金属-高分子ナノグラニューラ薄膜を水の中のメッキ反応に類似した方法を使って作製することを試みた。本方法は、従来法に比べ、コストが安い、低温での作製が可能であるなどの特長がある。今回の研究で、金属と絶縁性高分子を含む薄膜の作製に初めて成功し、また、2種類の高分子を混合することによって、その混合割合で膜の構造が変化することを見出すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,500,000	0	1,500,000
2007 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	570,000	3,970,000

研究分野：磁気工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電気・電子材料工学

キーワード：金属-高分子グラニューラ薄膜、金属-高分子同時電析法、自己組織化、ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

スパッタ法で作製された Fe-Co-Al-O など磁性金属-酸化物グラニューラ薄膜は、優れた軟磁気特性と大きな磁気異方性を示すことから、GHz 帯域で動作可能な電磁波吸収材料として注目されている。しかし、本研究のような磁性金属と高分子によるグラニューラ薄膜の研究は類が無く、磁性微粒子の相互作用の強化、誘電特性利用など新たな特性の発現が期待できる。

一方、最近、本研究と同様の水溶液中の電気化学反応を使った機能性薄膜の作製が注目されており、従来の単純な金属の電析（いわゆるメッキ）のみならず、酸化物 (ZnO など) や半導体薄膜 (GdTe₃) などの作製が報告

されている。この手法では、従来のスパッタ法の欠点である①大規模な真空装置が必要である、②高温での成膜であるため基板に耐熱性が要求される、③平面基板にしか成膜できない、④設備費、ランニングコストが高いといった点を克服することができる。我々は、これまでに、金属-酸化物グラニューラ薄膜の水溶液からの析出に初めて成功している。本研究は、その研究の延長にあり、従来には無い、金属と高分子という異種材料の同時に析出させるという、まったく新しい試みである。

2. 研究の目的

本研究では、磁性金属微粒子が高分子マトリックス中に分散した“金属-高分子ナノグ

ラニユラ薄膜”という新規ナノ材料を、我々が開発した“金属-高分子同時電析法”と呼ぶ水溶液中の電気化学反応を利用した方法で作製することを目指す。これまでの研究では、1種類の高分子材料を用いていたが、本研究では、2種類以上の高分子を用いることで、ナノ構造の制御を行う。この高分子と磁性金属を、陰極での還元反応によって、水溶液から同時に析出させることで、従来不可能であった磁性金属微粒子と高分子材料がナノスケールで構造制御された薄膜の形成を試みる。この金属-高分子ナノグラニユラ薄膜は、これまでスパッタ法などで作製されて来た金属-無機絶縁体ナノグラニユラ薄膜では実現できない特性を示すことが予想される。そのため、磁気特性を中心に特性の詳細な評価を行う。

3. 研究の方法

開発した金属-高分子同時電析法の原理を、図1を用いて説明する。

1) 有機物の析出 (図3の①)

・基板に電子が供給されると、還元反応により水の分解が生じ、基板界面のpHが上昇する。 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \cdots (1)$

・水溶液中に分散している樹脂成分 $(\text{Resin})_3\text{NH}^+$ が、
 $(\text{Resin})_3\text{NH}^+ + \text{OH}^- \rightarrow (\text{Resin})_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \cdots (2)$

の化学反応により、高分子として基板上に析出する。この時、基板付近のpHだけが上昇しているため、(2)の反応は基板付近だけでおこり、溶液中への沈殿は起こらない。

2) 金属の析出 (図3の③)

・金属 (Co を例に挙げた) は、通常のもつきと同じ $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} \cdots (3)$

の反応で析出する。しかし、高分子を析出させるために界面に OH^- が生成していると、磁性金属が OH^- と結合し、水酸化物や酸化物として析出し、磁気特性が損なわれる。(図3の②)

・そのため金属を錯体化して、 OH^- と直接結びつかないようにすれば、金属の酸化が防止

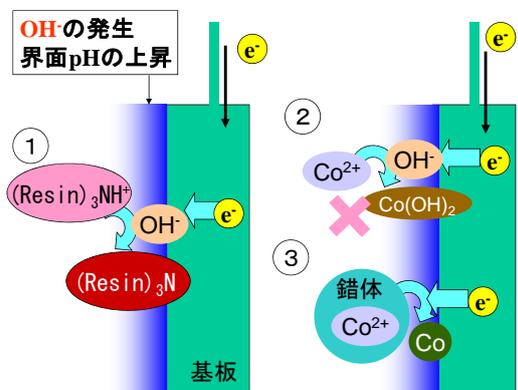


図1 金属-高分子同時電析法の原理

できる。(図3の③)

・上記の①と③の反応を陰極上で同時に生じさせ、金属-高分子グラニユラ薄膜を得る方法が「金属-高分子同時電析法」である。

ここでは、酢酸コバルトを10~50mM、グリシンを20~100mM、エポキシ系水溶性樹脂を2.5ml/lを含む水溶液から、コバルト (Co) と高分子の薄膜の作製を試みた。pHはDMAEで7.0に調整し、60°C、1.3mA/cm²の電流密度で電析を行った。

4. 研究成果

膜の抵抗値は、溶液中のCo濃度に対して、図2のように変化し、Co濃度が30mM以下では、抵抗値が急増し、特に10mM~20mMでは、105Ωを越える高抵抗を示した。保磁力は図3のように、Co濃度20mMまでは、Co濃度が増加すると減少し、30mM以上では、Co濃度が増加すると増加した。また、図4のXRD結果のようにCo濃度35~50mMの間でhcp構造を示すCoの回折ピークが観察された。

以上の結果より、Co濃度が35mM以上では、金属の性質が支配的な膜となっており、30mM以下では高分子の性質がより強く現れ、20mM~35mMの範囲で、薄膜の構造に変化が生じていると予想される。

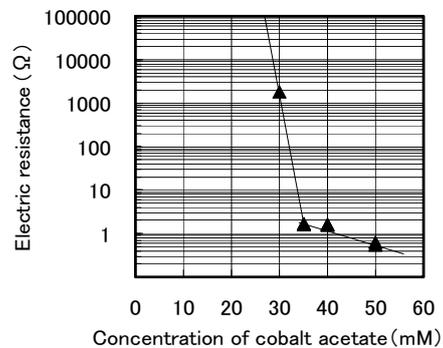


図2 抵抗値と溶液中のCo濃度の関係

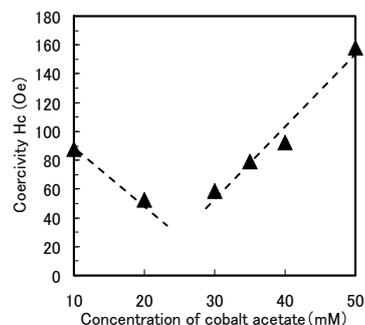


図3 保磁力と溶液中のCo濃度の関係

また、攪拌方法によっても膜形態や、結晶構造が変化することが分かり、金属-高分子コンポジット薄膜の作製においては、攪拌方法が重要な因子となることが明らかになった。

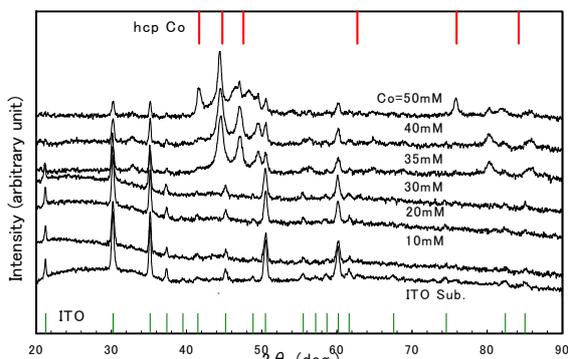


図3 XRD と溶液中の Co 濃度の関係

また、エポキシ系水溶性樹脂とともにポリプロピレンオキサイド水溶性樹脂も電析することで、両樹脂の組成比によって、膜形態が大きく変化することをAFMの観察で見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① N. Fujita, Y. Toujou, M. Matsuba, K. Tsuchiyama, S. Nishino, M. Izaki, M. Inoue, "Preparation of Metal-Polymer Composite Films by Metal-Polymer Co-electrodeposition Method", IEEE TRAN. ON MAGN., 44, pp. 2951-2954 (2008), 査読有
- ② N. Fujita, S. Amasaki, H. Yumiba, M. Sasadaira, H. Wachi, M. Nakano, H. Fukunaga, "Preparation of the Co-Pt thick film magnet by pulse electrodeposition", J. Magne. Magne. Mater, 310, pp. 2590-2592 (2007), 査読有
- ③ N. Fujita, M. Izaki, M. Inoue, "I" Fabrication of Metal-Oxide Nano Composite Films from Aqueous Solution by Metal-Oxide Co-electrodeposition", J. Magne. Magne. Mater, 300, pp. e350-e353 (2006), 査読有

[学会発表] (計12件)

- ① N. Fujita, M. Matsuba, Y. Toujou, K. Tsuchiyama, S. Nishino, M. Izaki, M. Inoue, "Preparation of Metal-Polymer Composite Films by

Metal-Polymer Co-electrodeposition Method", International Magnetism Conference, 2008年5月7日, Municipal Conference Center of Madrid

- ② 土山佳寿哉, 坂下真規, 西野悟, 藤田直幸, 品川勉, 伊崎昌伸, 井上光輝, 「ウェットプロセスによる金属-高分子コンポジット薄膜の作製」, 電気学会マグネティクス研究会, 2008年8月4日, 東北大学
- ③ 土山佳寿哉, 坂下真規, 西野悟, 藤田直幸, 品川勉, 伊崎昌伸, 井上光輝, 「金属-高分子同時電析法による金属-高分子コンポジット薄膜の作製」, 表面技術協会講演大会, 2008年9月2日, 近畿大学
- ④ 土山佳寿哉, 坂下真規, 西野悟, 藤田直幸, 品川勉, 伊崎昌伸, 井上光輝, 金属-高分子同時電析法を用いた金属-高分子コンポジット薄膜の作製, 電気関係学会関西支部連合大会, 2008年11月9日, 京都工芸繊維大学
- ⑤ 土山佳寿哉, 坂下真規, 西野悟, 藤田直幸, 品川勉, 伊崎昌伸, 井上光輝, 「金属-高分子同時電析法による金属-高分子コンポジット薄膜の作製と特性制御」, 表面技術協会関西支部表面技術フォーラム, 2008年12月2日, 甲南大学
- ⑥ N. Fujita, Y. Toujou, M. Matsuba, M. Izaki, M. Inoue, "PREPARATION OF FERROMAGNETIC METAL-POLYMER COMPOSITE FILMS BY ELECTROCHEMICAL METHOD", Soft Magnetic Materials Conference, 2007年9月3日 Cardiff, U.K
- ⑦ 藤田直幸, 松葉匡利, 東條陽介, 土山佳寿哉, 西野悟, 伊崎昌伸, 井上光輝, 「金属-高分子コンポジット薄膜の電析による作製」, 日本応用磁気学会, 2007年9月11日, 学習院大学
- ⑧ 藤田直幸, 松葉匡利, 東條陽介, 土山佳寿哉, 西野悟, 伊崎昌伸, 井上光輝, 「金属-高分子同時電析法による金属-高分子コンポジット薄膜の作製」表面技術協会 2007年9月18日, 長崎大学
- ⑨ 土山佳寿哉, 藤田直幸, 松葉匡利, 東條陽介, 西野悟, 伊崎昌伸, 井上光輝, 「電気化学的手法による金属-高分子コンポジット薄膜の作製」表面技術協会 関西支部表面技術フォーラム, 2007年12月11日, 近畿大学
- ⑩ 藤田直幸, 「ウェットプロセスによる磁性機能性薄膜の作製」, 第7回九州・山口・沖縄磁気セミナー, 2006年6月2日, 福江総合福祉保健センター
- ⑪ 東條 陽介, 西野 悟, 藤田 直幸, 伊崎 昌伸, 井上 光輝, 「金属-絶縁物グラニューラ薄膜の作製」, 電気学会, 平成18年マ

グネティックス研究会 MAG-06-88 , 2006
年 8 月 3 日, 奈良県新公会堂

- ⑫ 東條 陽介, 西野 悟, 藤田 直幸, 伊崎 昌
伸, 井上 光輝, 「電気化学反応を用いた
金属-絶縁物コンポジット薄膜の作製」,
平成 18 年 電気学会 A 部門大会 P-17,
2006 年 8 月 22 日, 熊本大学

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 電気化学反応を用いた金属-有機物グ
ラニューラ薄膜の作製

発明者: 藤田直幸

権利者: 日本ペイント

種類: 特許

番号: 特願 2007-200957

出願年月日: 2007 年 8 月 1 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 直幸 (Fujita Naoyuki)

奈良工業高等専門学校・電気工学科・教授

研究者番号 90249813

(2) 研究分担者

西野 悟 (Nishino Satoru)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・

助教

研究者番号: 20413817