

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月16日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560343

研究課題名（和文）金属—絶縁物同時無電解析出法による金属—絶縁物ナノコンポジット薄膜の作製

研究課題名（英文）Preparation of Metal-insulator Composite Films by The Metal-insulator Co-electroless Deposition Method

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（和文）：Co-Ce-O 薄膜を新しく開発した金属—酸化物同時無電解析出法という化学的な手法により作成した。この方法は、金属と酸化物を同時に析出させるものである。析出条件は、電位—pH 図によって熱力学的に求めた。膜中の Co 含有量は、0～100%まで、溶液中の CoSO₄ 濃度により変化させることができた。Co-Ce-O 薄膜は、約 10at.%程度の B が含まれており、Co がアモルファス状態になっていると思われる。

研究成果の概要（英文）：Co-Ce-O films were synthesized by a newly-developed chemical method called the “metal-oxide co-electroless deposition method,” i.e. the simultaneous deposition of metal and oxide from a reaction solution. The deposition conditions were determined by thermodynamic simulation using potential-pH diagram. The Co content in the Co-Ce-O deposited films was subject to change from 0 to 100 vol.%, depending on the concentration of the CoSO₄ in the reaction solution. About 10 at.% B, including in the Co-Ce-O films, therefore meant Co existed as an amorphous phase.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,600,000円	480,000円	2,080,000円
22年度	800,000円	240,000円	1,040,000円
23年度	1,100,000円	330,000円	1,430,000円
総計	3,500,000円	1,050,000円	4,550,000円

研究分野：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：無電解析出、金属—酸化物コンポジット、金属—高分子コンポジット、

1. 研究開始当初の背景

本研究で取り上げるナノ構造磁性材料は、高周波化が進む電子デバイスに対応した次世代の磁性材料として注目を集め、電気学会にナノスケール磁性体に関する調査専門委員会が設置されるなど、世界各国で精力的に研究が進められている。特に、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 帯域用電磁波吸収材料などへの応用が期待されて

いる。

我々はこれまでに、従来の電析法を拡張して、金属の析出と同時に酸化物や高分子などの絶縁物をも析出させる金属—絶縁物同時電析法と呼ぶユニークな手法を開発し、金属—酸化物グラニューラ薄膜や、新規材料である金属—高分子グラニューラ薄膜などのナノ構造磁性薄膜を水溶液から作製することに成功してきた。

しかし、これまで研究してきた電析反応をベースにする方法では、導電性の基板上にし

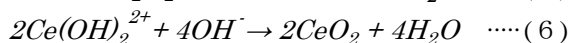
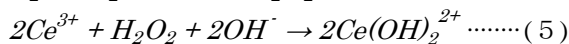
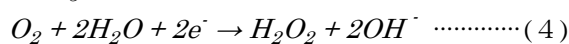
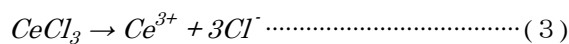
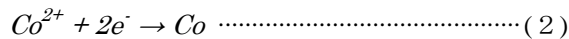
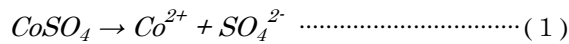
か成膜できないといった難点があり、電磁波吸収体では基板による電磁波の反射、薄膜インダクタ用の磁性薄膜としては金属パターン上だけにしか成膜できず形状に制約を受けるなどの問題があった。

2. 研究の目的

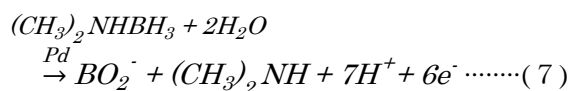
本研究では、電源から導電性基板へ電子を供給するという電析的な方法によらず、溶液中に共存させた還元剤から電子放出をさせて、無電解析出的に金属と酸化物、もしくは、金属と高分子が共存した薄膜を作製する。このように、従来に無い全く新しい手法を用いて、電磁波吸収体や薄膜インダクタなどへ応用可能な優れた磁気特性を示すナノ構造磁性薄膜を、非導電性のガラスや樹脂フィルム、Si ウェハなど形成することを目指した。

3. 研究の方法

先に述べたように、我々は、“金属-絶縁物同時電析法”により Co-Ce-O 薄膜の作製に成功している。この方法は、(1)～(6)式のように、溶存酸素の還元により基板界面に発生する OH⁻を用いた酸化物析出反応と、通常の金属電析反応を組み合わせたものである。



電析法では、(2)、(4)式のように、Co と溶存酸素(O₂)が外部電源から供給された電子(e⁻)により還元されることが重要である。この電子の供給源を、無電解めっき反応で使用される還元剤の DMAB ((CH₃)₂NHBH₃) に置き換えることができれば、外部電源を用いること無しに、金属-酸化物コンポジット薄膜が作製できる可能性があり、これを“金属-酸化物同時無電解析出法”と呼ぶことにした。すなわち、Pd 核を吸着させた触媒活性な基板の表面で、DMAB は、(7)式のように酸化して電子(e⁻)を放出するが、これにより、式(2)の金属析出反応、式(4)～(6)の酸化物析出反応が同時に進行し、金属と酸化物を同時に析出させることができると考えた。



金属-酸化物コンポジット薄膜の成膜条件を表 1 に示す。表 1 の反応液 A により金属(Co)が析出し、反応液 B により酸化物(Ce-O)

が析出する。これらの反応液を混合したものを反応溶液とした。

ウェットプロセス成膜では、スライドガラス上に直接成膜した場合、高い密着性を得ることが難しい。そのため、真空蒸着によりスライドガラス上に Cu / Cr 多層膜を成膜したものを基板として利用した。無電解による金属-酸化物コンポジット薄膜の成膜反応は、触媒核として Pd を吸着させた基板表面のみで進行する。そこで、商用の無電解めっきで用いられる触媒活性処理を利用して、以下の①～④手順で基板の前処理を行った。

- ① 脱脂処理としてアセトンに浸漬した基板を超音波洗浄
- ② 脱脂・親水化処理として界面活性剤溶液(奥野製薬製：テクノクリア CL)へ基板を浸漬
- ③ 上記の処理を施した基板に対し、Cr、Cu の順で真空蒸着
- ④ 塩化 Sn 系センシタイジング溶液(奥野製薬製：テクノクリア SN)、塩化 Ag 系アクチベータ溶液(奥野製薬製：テクノクリア AG)、塩化 Pd 系アクチベータ溶液(奥野製薬製：テクノクリア PD) の順序で基板を浸漬。この工程では、Ag イオンが Pd イオンに置換することで、Pd 核が基板に吸着。

表 1 成膜に使った反応液

Chemicals	Concentration [mM]	
	Solution A	Solution B
CoSO ₄	4-20	—
CeCl ₃	—	8
H ₂ NCH ₂ COOH	20	—
(CH ₃) ₂ NHBH ₃	20	20
Bath temperature	333[K]	
Dissolved oxygen	8 [mg/dm ³]	
Substrates	Cu / Cr Glass plate	

4. 研究成果

(1) EDX による膜組成評価

表 1 の条件で作製した薄膜の膜組成を、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX: Energy Dispersive X-ray analysis)により分析した。Co 塩濃度と Co 含有量の関係を図 2 に示す。図 2 より、反応液中の Co 塩濃度の上昇に対して、膜中の Co 含有量がほぼ比例して増加することが分かった。また、Co 含有量が、5～98[vol.%]と広い組成範囲を持つことから、Co 塩濃度により Co-Ce-O 薄膜の組成が制御可能であることが分かった。

(2) XPS による化学結合状態の検討

続いて、反応液中の CoSO₄濃度を 16, 18, 20[mM]として成膜した薄膜の化学結合状態を、単色化した Al Kα線を X 線源として、X

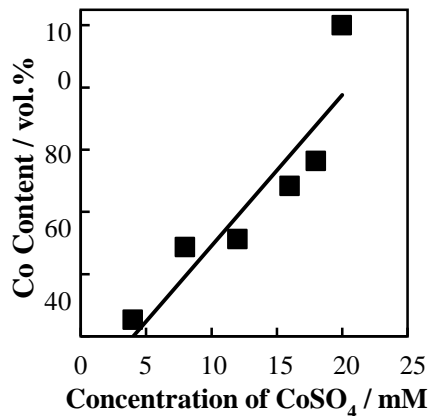


図1 浴中のCo濃度と膜中のCoの関係

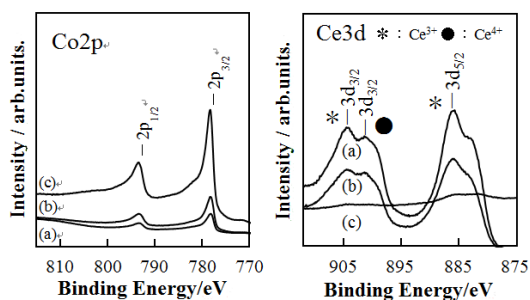


図2 XPS スペクトル

線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) により測定した。膜表面の酸化層や汚染層を除去するため、Ar エッチングを9分間行った (SiO₂ 換算で、630Åのエッチング)。Co2p および Ce3d のエネルギースペクトルを図2に示した。図2の(a)は CoSO₄=16[mM], (b)は CoSO₄=18[mM], (c)は CoSO₄=20[mM]における光電子エネルギースペクトルである。Co2p のエネルギースペクトルより、Coは金属Coとして析出していることが確認できた。また、Co 塩濃度が高いほどピークが強くなり、図1に示した膜中のCo含有量が増加している傾向と一致していることが分かった。

Ce3d は、伊崎らによって報告されている化学的手法に作製された CeO₂ 薄膜のエネルギースペクトルとほぼ一致しており、CeO₂ に対応する Ce⁴⁺に相当するピークが観測された。また同時に Ce³⁺のピークも観測されており、薄膜は Ce³⁺と Ce⁴⁺が混合した状態にあると考えられる。以上のことから、XPSの測定により、析出した薄膜は、金属Coと酸化物のCeO₂の混合物であり、本手法によって、初めて金属-酸化物コンジット薄膜の無電解析出に成功したことが確認できた。また、XPSによる測定では、ホウ素(B)の光電子スペクトルが観測された。還元剤であるDMABを利用した一般的な無電解ニッケル

メッキでは、膜中にBが25[at.%]程度含まれている。同様にCo-Ce-O薄膜にも、Bが含まれると考えられる。図1は、CoとCeO₂のみが含まれるとして組成を求めたが、正確には、Bも考慮する必要がある。XPSの測定では10[at.%]程度のB濃度であったが、XPSによるBの定量分析精度は低いため、今後、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)を用いて、Bの定量分析を行う予定である。

(3) TEMによる断面の観察

作製した膜の構造を詳細に調べるために透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)を用いて観察した。試料は、集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)装置を用いて、厚さ100[nm]程度に切り出した。FIB加工時の表面スパッタを防止するために、FIB加工の前にタングステン(W)デポジション処理を行った。

図3(a)に観察したTEM像を示す。TEM像から、3つの層が観察された。左側の部分は、Wデポジションした膜、中央の部分は、Co-Ce-O膜、右側の部分はCu/Cr膜であると考えられる。いずれの部分からも明確な結晶構造を確認することができなかった。

次にCo-Ce-Oの部分の制限視野電子回折図形(SAED: Selected Area Electron Diffraction)を図3(b)に示す。図中には、hcp構造のCoに対するデバイリングも同時に示

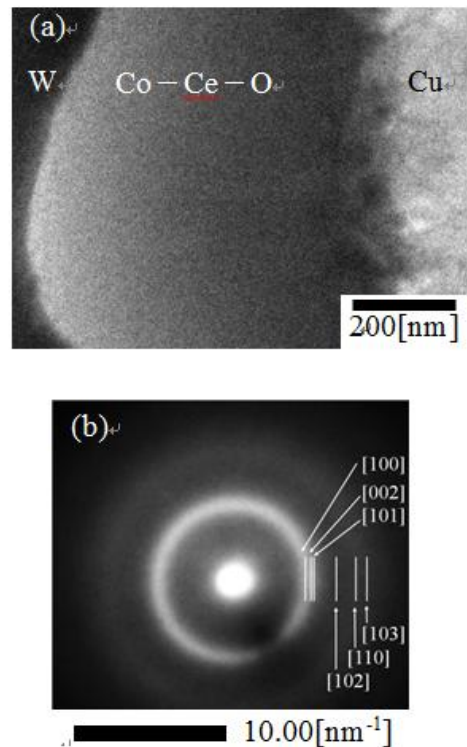


図3(a)TEM像、(b)SAEDパターン

した。図より、hcp 構造の Co の(101), (100), (002)面付近でハローパターンが観察された。よって、Co はアモルファス化していると考えられる。今後、B の膜中含有量を減らすなど成膜条件を変化させ、Co の結晶構造を検討する予定である。

(4) 磁気特性

図 4 に VSM (Vibrating Sample Magnetometer) で測定した薄膜の磁気特性を示す。飽和磁化は、CoSO₄が増加するに従って、比例して増加し、最大飽和磁化は、Co 濃度が 98 [vol.%] の時で、0.78[T]であった。バルクの Co の飽和磁化は、1.79[T]であるため、先に述べたように、膜中の Co の一部が B と結びついているため、飽和磁化が減少していると考えられる。また、保磁力は、50[vol.%]以下で、2.4[kAm⁻¹]一定であったが、保磁力と Co 含有量の関係についての詳細な検討は今後の課題である。

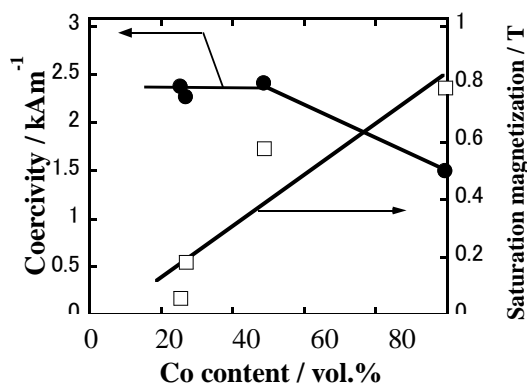


図4 Co-Ce-O 薄膜の Co 濃度と飽和磁化と保磁力の関係

(5) まとめ

本研究では、化学的手法による金属-酸化物コンポジット薄膜の作製に初めて成功した。EDX による膜組成分析から、Co 含有量が 5~98[vol.%]と広い組成範囲を Co 塩濃度によって制御できることが分かった。また、XPS の結果、金属と酸化物が共存した状態であることが確認できた。XRD 及び TEM の結果から、膜中に含まれる B と Co が結びつき、Co がアモルファス化していることが示唆された。薄膜は飽和磁化が最大 0.78[T]、保磁力は、50[vol.%]以下の領域では、2.4[KAm⁻¹]一定であった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 福井 斉、平井 誠、品川 勉、小林 靖之、千金 正也、藤原 裕、藤田 直幸、化学的手法によるエポキシ樹脂薄膜の作製、電気学会論文誌 C、査読有 Vol. 131、No. 11、pp.1843-1847 (2011).

- ② 藤田直幸、金属-絶縁物同時電析法による金属-絶縁物グラニューラ薄膜の作製、表面技術、査読なし、61 巻、6 号、pp.409~415

[学会発表] (計 22 件)

- ① 福井 斉、西村 佳那子、平井 誠、笹野 順司、伊崎 昌伸、藤田 直幸、金属-酸化物同時無電解析出の電気化学的考察、平成 24 年 電気学会 全国大会、2012 年 3 月 23 日、広島工業大学 五日市キャンパス
- ② 福井 斉、西村 佳那子、平井 誠、小林 靖之、千金 正也、藤原 裕、藤田 直幸、金属-酸化物同時無電解析出法による Co-Ce-O コンポジット薄膜の作製、第 13 回 関西表面技術フォーラム、2011 年 11 月 29 日、キャンパスプラザ京都
- ③ N. Fujita, H. Fukui, D. Kitagawa, M. Hirai, T. Shinagawa, Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, M. Chigane, J. Sasano, M. Izaki and M. Inoue, Preparation of Co-Ce-O composite films by the metal-oxide co-electroless deposition method. AP-IRC 2011, Toyohashi University of Technology, November 18, 2011.
- ④ 西村 佳那子、福井 斉、北川 大輔、平井 誠、藤田 直幸、化学的手法による Co-Ce-O コンポジット薄膜の作製、平成 23 年 電気関係学会関西連合大会、2011 年 10 月 29 日、兵庫県立大学 姫路書写キャンパス
- ⑤ 福井 斉、平井 誠、笹野 順司、伊崎 昌伸、井上 光輝、千金 正也、藤田 直幸、化学的手法による Co-Ce-O コンポジット薄膜の作製、第 35 回 日本磁気学会学術講演会、2011 年 9 月 27 日朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター
- ⑥ 福井 斉、平井 誠、北川 大輔、小林 靖之、千金 正也、藤原 裕、藤田 直幸、金属-酸化物同時無電解析出法による金属-酸化物コンポジット薄膜の作製、第 124 回 表面技術協会 講演大会、2011 年 9 月 22 日、名古屋大学 東山キャンパス
- ⑦ 福井 斉、藤田 直幸、松田 厚範、化学的手法による金属-酸化物コンポジット薄膜の作製、平成 22 年度分 高専連携教育研究プロジェクト学成果報告会要領、2011 年 8 月 10 日、豊橋技術科学大学
- ⑧ 福井 斉、平井 誠、北川 大輔、笹野 順司、伊崎 昌伸、井上 光輝、千金 正也、藤田 直幸、金属-酸化物同時無電解析出法による Co-Ce-O 薄膜の作製、電気学会マグネティックス研究会、2011 年 8 月 3 日、高知県立県民文化ホール
- ⑨ 福井 斉、成瀬 将徳、北川 大輔、平井 誠、藤原 裕、小林 靖之、千金 正也、藤田 直

- 幸、金属-絶縁物コンポジット薄膜の化学的手法による作製、2011年度 関西表面技術シンポジウム、2011年7月20日、大阪鍍金会館
- ⑩ 福井 斉、成瀬 将徳、北川 大輔、藤田 直幸、化学的手法による金属-絶縁物コンポジット薄膜の作製、第277回 電気材料技術懇談会 若手発表会、2011年7月13日、中央電気倶楽部
- ⑪ N. Fujita, H. Fukui, M. Naruse, D. Kitagawa, M. Hirai, T. Shinagawa, Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, M. Chigane, J. Sasano, M. Izaki, M. Inoue, Preparation of Metal-Oxide Composite Films by The Metal-Oxide Co-electroless Deposition Method, IEEE International Magnetics Conference 2011, 2011年4月27日, Taipei World Trade Center
- ⑫ 福井 斉、成瀬 将徳、北川 大輔、平井 誠、藤原 裕、小林 靖之、品川 勉、藤田 直幸、化学的手法による金属-絶縁物コンポジット薄膜の作製、表面技術協会 第123回 講演大会、2011年3月17日、関東学院大学 金沢八景キャンパス
- ⑬ 福井 斉、平井 誠、藤田 直幸、品川 勉、千金 正也、小林 靖之、藤原 裕、化学的手法による絶縁性高分子薄膜形成、平成23年 電気学会 全国大会、2011年3月16日大阪大学 豊中キャンパス
- ⑭ 成瀬将徳、北川大輔、平井 誠、藤田直幸、金属-酸化物同時無電解析出による金属-酸化物コンポジット薄膜の作製、第12回関西表面技術フォーラム、2010年12月2日、京都大学宇治おうばくプラザ
- ⑮ 福井 斉、北川 大輔、平井 誠、藤原 裕、小林 靖之、品川 勉、藤田 直幸、化学的手法による金属-高分子コンポジット薄膜の作製に対する検討、第12回 関西表面技術フォーラム、2010年12月2日、京都大学 宇治キャンパス
- ⑯ 福井 斉、平井 誠、藤田 直幸、宮地 清巳、藤原 裕、小林 靖之、品川 勉、化学的手法による絶縁性高分子薄膜の作製、平成22年 電気関係学会関西連合大会、2010年11月14日、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス
- ⑰ N. Fujita, S. Wakita, M. Hirai, K. Tsuchiyama, T. Shinagawa, I. Kawafune, M. Izaki, M. Inoue, Preparation of Metal-Polymer Composite Films by the Metal-Polymer Co-electrodeposition Method and Their Nanostructure, International Conference on Nanoscale Magnetism (ICNM-2010), 2010年9月28日, Gebze Institute of Technology.
- ⑱ 福井 斉、宮地 清巳、平井 誠、藤原 裕、小林 靖之、品川 勉、藤田 直幸、無電解による高分子薄膜の成膜、表面技術協会 第122回 講演大会、2010年9月7日、東北大学 川内北キャンパス
- ⑲ 藤田直幸、塚本真大、平井 誠、脇田 宗典、藤原 裕、品川 勉、伊崎昌伸、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防錆特性、表面技術協会第122回講演大会、2010年9月7日、東北大学 川内北キャンパス
- ⑳ 藤田直幸、金属-絶縁物コンポジット薄膜の化学的手法による作製、2010年度 関西表面技術シンポジウム、2010年7月21日、大阪鍍金会館
- ㉑ 藤田直幸、ウェットプロセスによる磁性薄膜の作製、第11回 九州・山口・沖縄磁気セミナー 2009年10月例会、2010年5月15日、対馬町立総合体育館レインボーアリーナ
- ㉒ 藤田直幸、ウェットプロセスを用いた磁性薄膜の作製、電気鍍金研究会 2009年10月例会、2009年10月27日、大阪鍍金会館
- 〔図書〕(計1件)
- ③ ナノスケール磁性体の機能調査専門委員会(藤田直幸)、共立出版、ナノ構造磁性体 -物性・機能・設計-、2010年6月25日
- 〔その他〕
ホームページ
<http://fujitalab.elec.nara-k.ac.jp/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
藤田 直幸 (FUJITA NAUYUKI)
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
平井誠 (HIRAI MAKOTO)
奈良工業高等専門学校・電気工学科・准教授
研究者番号：00534455
西野 悟 (NISHINO SATORU)
奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・講師
研究者番号：20413817
- (3) 連携研究者
伊崎 昌伸 (IZAKI MASANOBU)
豊橋技術科学大学
教授
研究者番号：30416325
品川 勉 (SHINAGAWA TSUTOMU)
大阪市立工業研究所
研究員
研究者番号：50416327