

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420303

研究課題名(和文) 光アシスト金属 絶縁物同時無電解析出法による金属 絶縁物ナノグラニューラ薄膜の作製

研究課題名(英文) Fabrication of metal-oxide nano-granular films by light-activated metal-oxide co-electroless deposition.

研究代表者

藤田 直幸 (Fujita, Naoyuki)

奈良工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：90249813

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：光応答性ベシクルにより溶液中のイオン濃度を制御する「光アシスト金属 酸化物同時無電解析出法」という方法でグラニューラ薄膜の膜組成変動の解決をめざした。光応答性ベシクルは、カプセルのような働きをするため、ベシクル内に薄膜作製の反応溶液の1成分を内包させれば、UV光の照射により、ベシクルが崩壊し反応溶液成分を制御できる。本研究では、CeやCoを内包する光応答性ベシクルの作製に成功し、それをを用いることで、UV光を照射によりCo-Ce-O金属-酸化物同時電析膜のCoやCeの濃度制御が可能であることが明らかにできた。また、より飽和磁化が大きいFe-Co-Ce-O薄膜の電析に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have reported that Co-Ce-O films could be deposited by using metal-oxide co-electrodeposition method. However the composition of the films were not perpendicularly uniform. In order to obtain Co-Ce-O films with uniform concentration, we developed the newly chemical deposition method called as the light assisted metal-oxide co-electrodeposition method using the photoresponsive vesicle including Ce or Co ion solution. The photoresponsive vesicle could collapse under UV light irradiation and Ce ion in the vesicle emitted to reaction solution. Therefore the concentration of Ce ion in the reaction solution can be controlled by UV light irradiation. Co-Ce-O films were electrodeposited from the reaction solution containing CoSO₄, Glycine and photoresponsive vesicle including CeCl₃ water solution. The content of CeO₂ in the deposited films were increased by UV light irradiation. This result suggest that Co-Ce-O films composition were successfully controlled using the newly chemical method.

研究分野：電気電子材料

キーワード：金属 絶縁物グラニューラ膜 光アシスト金属 絶縁物同時無電解析出法 電気化学成膜 光応答性ベシクル 磁気特性

1. 研究開始当初の背景

高周波化が進む電子デバイスに対応した次世代磁性材料としてナノ構造磁性材料に関する研究が、各方面で精力的に進められている。特に、Fe-Co-Al-O など、磁性金属ナノ微粒子が酸化物マトリックス中に分散した金属-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し、GHz 帯域用電磁波吸収材料、薄膜インダクタ用材料などへの応用が期待されている。

しかし、従来の研究はスパッタ法による作製が主で、我々のようなウェットプロセスによる形成は、経済性や生産性、大面積化などで圧倒的に有利にもかかわらずほとんど見られない。それは、金属と絶縁物を同時析出させることが非常に困難であることに起因している。我々は、酸化物や絶縁性の高分子を金属と同じく陰極反応によって析出させる手法により、この難点を克服し、金属-絶縁物コンポジットのウェットプロセス形成（電析、無電解析出）を成し遂げた。

ところが、基板付近の界面 pH 変動やイオン種の欠乏などに起因する膜厚方向の組成変動の問題が生じた。絶縁物の析出には、基板から数 mm の界面 pH を上昇させることなどの高度な制御が必要である。電析では、電位の上昇で、電気化学反応が生じ、pH が上昇するため、電位によって間接的に界面 pH の制御が可能である。しかし、電析から無電解へ発展させたことで、直接的に界面の pH やイオン濃度を制御する方法を開発することが、優れた特性を持つグラニューラ膜の作製には必須の事項となった。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、今までの制御パラメータとは独立な“光”に注目し、基板界面の pH 制御を光で行うことにした。そのため、これまでの金属-絶縁物同時電析法/無電解析出法という独自技術に、光応答性ベシクルを導入した“光アシスト金属-絶縁物同時電析法/無電解析出法”という方法を開発する。光応答性ベシクルは、図1のように UV 光の照射で崩壊するというユニークな機能を持つ。

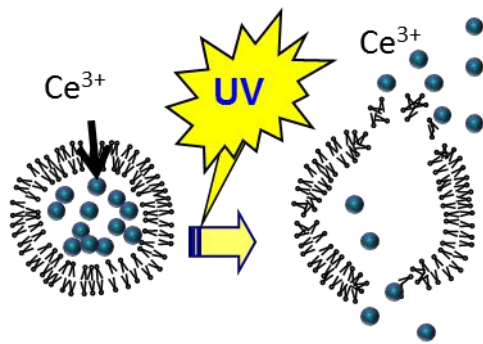


図1 光応答性ベシクル

これは、反応溶液内でカプセルのような働きをするため、OH⁻ や H⁺、または、Co²⁺、Ce³⁺ が内包したベシクルを成膜反応液中に分散させ、基板近くに集光した UV 光を照射すれば、ベシクル崩壊で内包物が放出され、光による界面 pH 制御や界面付近のイオン濃度の制御が可能となる。この新たな方法で Co-Ce-O 薄膜の膜組成変動の解決を目標に研究を進めた。そのために、(1)Co や Ce を内包する光応答性ベシクルの作製、(2) 光応答性の確認のための Ce-O 薄膜の電析、(3) 光応答性ベシクルを含む反応溶液からの電析によるグラニューラ薄膜の組成制御の確認、(4)従来の Co-Ce-O に比べ飽和磁化の高い Fe-Co-Ce-O 薄膜の電析による作製という4つの取組を行った。

3. 研究の方法

(1)Co, Ce 内包光応答性ベシクルの作製

光応答性ベシクルは、表1の条件で、卵黄レシチンと宇田が独自に合成したマラカイトグリーン誘導体から図2と以下の1)~8)に示す方法で作製した。

- 1)レシチンをクロロホルムに溶解し、ロータリーエバポレーターを使って減圧下でクロロホルムを蒸発させ、ベシクルの元となるレシチンの壁を作る。
- 2)そのレシチンの壁が存在した状態でフラスコに石油エーテルと塩化セリウムもしくは硫酸コバルトの水溶液を入れる。
- 3)10分間超音波にかけることにより、ベシクルを溶液中に分散させる。
- 4)減圧下で石油エーテルを蒸発させる。Co が内包したベシクル水溶液中に形成される。
- 5)遠心分離することによりベシクルを形成しなかったレシチンを分離する。
- 6)ベシクルを形成しなかったレシチンが上部に溜まるので、下の溶液を取り出す。

表1 光応答性ベシクル作製条件

Chemicals	Concentration
卵黄レシチン	240[mM]
クロロホルム	25[mL]
石油エーテル	60[mL]
塩化セリウム	10[mM]
硫酸コバルト	10-150[mM]
マラカイトグリーン	50[mL]

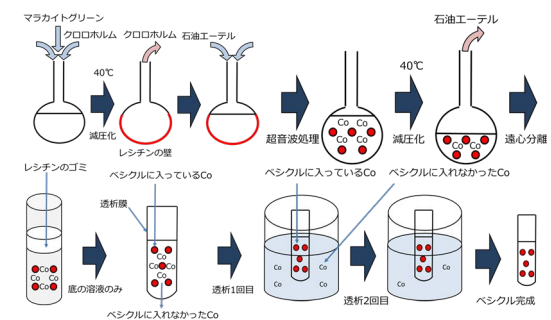


図2 光応答性ベシクルの作製方法

7)遠心分離後の溶液を透析膜に入れ、蒸留水で透析する。ベシクルは、分子サイズが大きいため、透析膜を通過せず残る。
 8)もう一度、蒸留水で透析する。
 特に Co ベシクルについては、Co 内包量を調べるためにチオシアン酸塩法による Co イオンの定量を行った。

(2)光応答性の確認 Ce-0 薄膜の電析

UV 照射前後の表 1 の方法で作製した Ce 内包ベシクルを含む反応溶液を使い、電位 -0.6V vs. Ag/AgCl, 浴温度 40 の条件で Cu 基板上に電析を行った。UV 光の照射の有無で析出する膜の違いを調べ、光応答性を調べた。

(3)Co-Ce-0 の Ce-0 濃度制御

4mM の CoSO₄水溶液に Ce 内包光応答性ベシクルを加えた状態で電析を行った。UV 光の照射の有無で析出する膜の組成の違いを調べ、Co-Ce-0 薄膜の濃度制御に光照射が有効であるかを確かめた。

(4)Fe-Co-Ce-0 の電析

表 2 に実験条件を示す。金属である Fe と Co を合金として析出させ、Ce-0 を酸化物として析出させるには、我々の開発した金属-酸化物同時電析法が有効であるが、そのためには、適切な錯化剤を用いる必要がある。今回は、グリシンと硫酸アンモニウムを用いることにした。

表 2 Fe-Co-Ce-0 薄膜の電析

CoSO ₄	0 ~ 10 mM
FeSO ₄	10 ~ 0 mM
CeCl ₃	8 mM
C ₆ H ₈ O ₆	4.5 mM
C ₂ H ₅ NO ₂	0 ~ 10 mM
(NH ₄) ₂ SO ₄	40 mM
Current density	-3.0 or -4.0 mA/cm ²
Bath temperature	338 K

4. 研究成果

(1)Co, Ce 内包光応答性ベシクルの作製結果

Co と Ce を内包する光応答性ベシクルが作製できていることを、吸光光度法によるスペクトルの測定、ICP による元素分析により確認した。また、図 3 のようにベシクル作製時の Co 濃度を増やすとそれにほぼ比例して、ベシクル内の Co 濃度が上昇することが分かり、ベシクル内の Co 濃度が制御できることが分かった。

(2)光応答性の確認 Ce-0 薄膜の電析の結果

溶液に UV 光を照射しなければ、薄膜は析出しなかった。これに対して、UV 照射後の溶液からは、白色の薄膜の析出が目視で観察できた。この薄膜は、Ce と O からなることを EDX の測定から確認した。さらに、XPS により Ce3d の光電子スペクトルを測定した結果、Ce は Ce³⁺ と Ce⁴⁺ が混合した形で析出している

ことが分かった。このスペクトルは、本研究室で過去に作製した Co-Ce-0 薄膜の Ce のスペクトルとほぼ一致しており、Ce-0 が析出していると考えられる。このように、UV 光を照射しなければ、薄膜は析出せず、UV 光の照射によってのみ Ce-0 が析出したことから、Ce 内包光応答性ベシクルは Ce 水溶液をカプセルのようにベシクル内に保つことができることが分かった。

(3)Co-Ce-0 の Ce-0 濃度制御の結果

膜中では、Ce は、CeO₂ の形で析出していると仮定して EDX により膜組成を求めた。図 4 に示すように UV 光照射前後で、膜中の CeO₂ 濃度が 2 倍に増加していた。このことから、光応答性ベシクルにより Co-Ce-0 薄膜の組成を、UV 光の照射により制御できることが分かった。なお、光照射前にも CeO₂ が析出していた理由は、光応答性ベシクルの作製に数日要したため、その間にベシクルから Ce イオンが漏れ出したためであると考えられる。

(4)Fe-Co-Ce-0 の電析の結果

図 5 に電流密度 -4.0mA/cm² で成膜した Fe-Co-Ce-0 薄膜の膜組成を EDX で測定した結果と溶液組成の関係を示す。0 は定量精度が低いので、CeO₂ として析出していると仮定し、Ce の 2 倍の濃度としている。溶液中の Co 濃度の増加 (Fe 濃度の減少) に従って、膜中の Co 濃度が直線的に増加しており、膜中の Fe と Co は溶液中の Fe と Co の濃度で制御でき

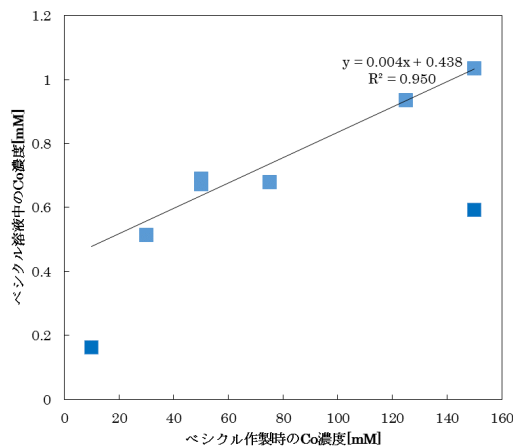


図 3 ベシクル溶液中 Co 濃度の制御

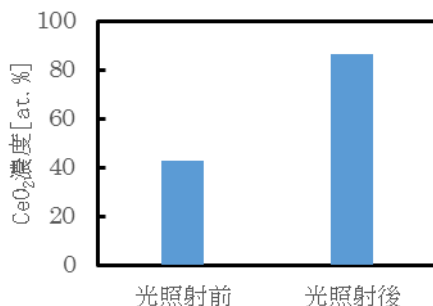


図 4 Ce 内包ベシクルを含む Co-Ce-0 溶液から電析した膜の CeO₂ 濃度

ることが分かった。Ce と O は, Co 濃度が上昇することで, 若干, 増加する傾向が見えた。この変化は, 界面 pH の上昇などの影響であると考えられるが詳細な原因は, 今後明らかにしていく。以上より, 本研究で初めて Fe-Co-Ce-O の三元系コンポジット薄膜の作製に成功した。

図 6 に電流密度 $-3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ で成膜した Co 濃度 20at.% までの Fe-Co-Ce-O 薄膜の飽和磁化 M_s と Co 組成の関係を示す。この図より, この Co 濃度の範囲では飽和磁化は膜中の Co 濃度の増加に伴って増加してゆくことが分かった。Fe-Co 合金では, 飽和磁化が Co35 at.% で最大値を取ることが知られており, その傾向と一致した。今後, Co100at.% までの磁気特性を評価する予定である。また, XPS による化学結合状態から, Co や Fe 一部は酸化物として析出していることが分かった。今後, 錯化剤の濃度など最適化する必要がある。

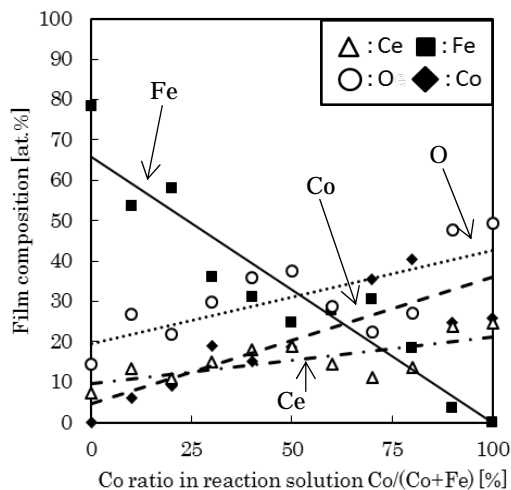


図 5 溶液中の Co イオン比率と Fe-Co-Ce-O 薄膜の組成の関係

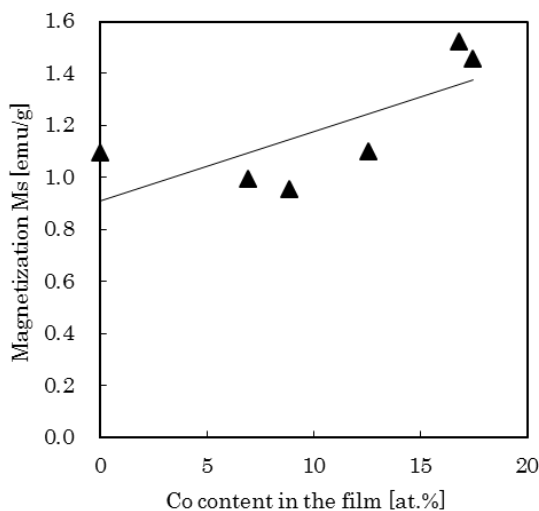


図 6 Co 組成と飽和磁化 M_s の関係

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 13 件)

1) 藤田直幸: 「金属 - 絶縁物同時無電解析出法による金属 - 絶縁物コンポジット膜の作製」 関西表面技術シンポジウム, 2013 年 7 月

2) 藤田直幸, 西村佳那子, 品川勉, 池田慎吾, 松原浩, 藪上信: 「ポリイミドへの Co-Ce-O コンポジット薄膜の作製」, 表面技術協会 第 288 回電気材料技術懇談会, 2013 年 7 月

3) 西村佳那子, 藤田直幸, 品川勉, 池田慎吾, 松原浩, 藪上信: 「金属 - 酸化物同時無電解析出法による Co-Ce-O 薄膜のポリイミド基板への成膜」, 電気学会 マグネティクス研究会, 2013 年 8 月

4) 西村佳那子, 品川勉, 池田慎吾, 松原浩, 藪上信, 藤田直幸: 「金属 - 酸化物同時無電解析出法による Co-Ce-O 薄膜のポリイミド基板への成膜」, 表面技術協会 第 128 回講演大会, 2013 年 9 月

5) N. Fujita, K. Nishimura, H. Yoshimoto, M. Hirai: "Preparation of metal-insulator co-existed films on polyimide films by the metal-insulator co-electroless deposition method", *European Materials Research Society 2013 Fall Meeting*, 2013 年 9 月

6) N. Fujita, K. Nishimura, M. Hirai, S. Yabukami, H. Matsubara, Y. Kobayashi, T. Shinagawa, S. Ikeda: "Preparation of Co-Ce-O composite films on polyimide films by the metal-oxide co-electroless deposition method", *IEEE International Magnetism Conference 2014*, 2014 年 5 月

7) N. Fujita, N. Matsumoto, K. Nishimura, M. Hirai, Y. Kobayashi, T. Shinagawa, S. Ikeda: "Preparation of Metal-Epoxy Composite Films on Polyimide film by the Metal-Polymer Co-electroless Deposition Method", *International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2014*, 2014 年 6 月

8) 藤田直幸: 「金属 - 絶縁物同時無電解析出法による金属 - 絶縁物コンポジット膜の作製」 関西表面技術シンポジウム, 2014 年 7 月

9) N. Fujita, "Preparation of Co-epoxy Composite Films by the Metal-Polymer Co-electroless Deposition Method", *International Conference of Asian Union of Magnetism Societies*, 2014 年 10 月

10)泉谷翼裳, 宇田亮子, 藤田直幸:「光応答性ベシクルを用いたナノ構造磁性薄膜の構造制御に関する基礎研究」, 電気学会関西支部第 16 回関西表面技術フォーラム, 2014 年 12 月

11)藤田直幸:「金属 - 絶縁物同時無電解析出法による金属 - 絶縁物コンポジット膜の作製 2」関西表面技術シンポジウム, 2015 年 7 月

12)松本直也, 品川勉, 池田慎吾, 小林靖之, 松原浩, 藤田直幸:「金属 - 高分子同時無電解析出法による金属 - 高分子コンポジット薄膜の作製と磁気特性の改善」, 表面技術協会 第 132 回講演大会, 2015 年 9 月

13)松本直也, 品川勉, 池田慎吾, 小林靖之, 松原浩, 藤田直幸:「金属 - 絶縁物同時無電解析出法による金属 - 絶縁物コンポジット薄膜の磁気特性改善」, 第 17 回関西表面技術フォーラム, 2015 年 11 月

〔その他〕

ホームページ等

<http://fujitalab.elec.nara-k.ac.jp/>

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

宇田亮子 (UDA Ryoko)

奈良工業高等専門学校・物質工学科

・准教授

研究者番号: 90321463

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

(3)連携研究者

伊崎 昌伸 (IZAKI Masanobu)

豊橋技術科学大学・工学研究科機械系

・教授

研究者番号: 30416325

澤田 和明 (SAWADA Kazuaki)

豊橋技術科学大学・工学研究科機械系

・教授

研究者番号: 40235461