

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2020

課題番号：16K06282

研究課題名(和文) 厚さ方向に磁気異方性が変化する金属-酸化物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) Wet Process Fabrication of Metal-Oxide Granular Films with Magnetic Anisotropy Direction Change with Thickness

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファスFe-B薄膜に、外部から磁場を印加して、成膜途中で、磁場印加方向を90°変化させて、磁化容易軸が直交する2層膜の成膜を行った。1層目と2層目で膜の特性のばらつきを抑えるために、溶液温度が一定になるようにポンプを使った溶液供給を考案した。その結果、磁化容易軸が直交する2層の薄膜が電析により容易に作製できることが明らかになった。さらに、新しい金属微粒子内包絶縁膜の作製方法を検討した。Fe-Ni微粒子に高分子電解質を吸着させて、これを水溶性エポキシ溶液に浸漬させて、電析すれば5分で80 μm、微粒子含有量22 vol.%の薄膜が得られることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

通信が高速になるに伴って、高い周波数で動作する電磁波吸収材料が必要となっている。本研究は、めっき法という安価な方法で、優れた電磁波吸収材料を作ることを目指している。外部から電磁石で磁界を加えながら、めっきすると、磁界を加えた方向が磁石になりやすい膜(磁化容易軸という)ができる。磁界を加える方向をめっきの途中で90°ずらすことで、膜の厚さ方向で、磁化容易軸が90°ずれた膜が作製できた。こうすることで、あらゆる方向からくる電磁波が吸収できるようになる。

研究成果の概要(英文)：Amorphous Fe-B bilayers with orthogonal easy axes of magnetization were prepared by electrodeposition by changing the direction of the externally applied magnetic field during the process. In order to suppress the dispersion in the magnetic properties of the first and second layers of film, the temperature of the reaction solution was kept constant by using a pump to supply the solution. As a result, it was found that two-layer thin films with orthogonal easy magnetization axes can be easily prepared by electrodeposition. In addition, a new method of fabricating insulating films containing metal ultrafine particles was investigated. Fe-Ni particles with polyelectrolyte adsorbed on the surface were immersed in water-soluble epoxy solution. By electrodeposition using this solution for 5 minutes, a thin film with a thickness of 80 μm and a magnetic particle content of 22% was obtained.

研究分野：電気電子材料

キーワード：磁場中電析 異方性方向制御 電磁波吸収材料 ウェットプロセス形成

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や薄膜インダクター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金属-絶縁物同時電析法、金属-酸化物同時無電解析出法という新規な手法により、この難点を克服し、世界で初めて金属-絶縁物グラニューラ薄膜のウェットプロセス形成（電析、無電解析出）を成し遂げた。しかし、得られた膜の磁気共鳴周波数 f_r は、図1の高周波特性のように 200MHz 程度であり、GHz 帯で動作する電磁波吸収材料や薄膜インダクターへ応用できなかった。これは、現在の薄膜が磁気異方性を持たないため、共鳴周波数の増加には異方性の付与が必須となる。一方で、従来のスパッタ膜は、原理的に磁気異方性の磁化容易軸に対して垂直な方向の電磁波成分しか吸収できないという問題があった。

2. 研究の目的

磁場中電析を行えば、外部磁場の印加方向に磁化容易軸を持つ磁性薄膜が成膜できる。これを使えば、析出途中で外部磁場の印加方向を変化させるといった簡単な手法で、図2のように膜の厚さ方向で磁気異方性が変化する薄膜が作製でき、種々の方向の電磁波を吸収できる電磁波吸収材料が得られるという着想に至った。

そこで、本研究では、二元合金系金属-絶縁物ナノグラニューラ薄膜 ((Fe-Co)-Ce-O) と絶縁膜 (epoxy) が積層した (Fe-Co)-Ce-O/epoxy 多層膜を“磁場中・金属-絶縁物同時無電解析出法”と呼ぶ水溶液中の化学反応で作製し、膜の厚さ方向に磁気異方性の方向が変化した膜を作製することを目的とした。しかし、Fe-Co-Ce-O に磁場中成膜を試みたが、磁場印加方向に磁化容易軸を持つ一軸磁気異方性は形成できなかったため、アモルファス Fe-B 膜の磁場中電析を行い、磁気異方性の形成と、磁場中電析により磁化容易軸が直交した2層膜を作製することを目的とした。

3. 研究の方法

表1のような成膜条件で電析により Fe-B 薄膜の作製を行った。成膜は、図3のような3Dプリンターで作製した電析容器を用いている。電磁石を用いて、容器の外から電析中に磁場を印加した。成膜時に陰極となり Fe-B が析出する銅基板は、水平に配置されており、水平面内で回転させることができるようになっている。そのため、磁場の印加方向を基板に水平面内で変化させることができる。めっき液の温度の管理が重要であるため、恒温槽で液温度を一定にして、ポンプで電析容器内に供給した。この装置を使って、図4のような2層膜の作製を行った。

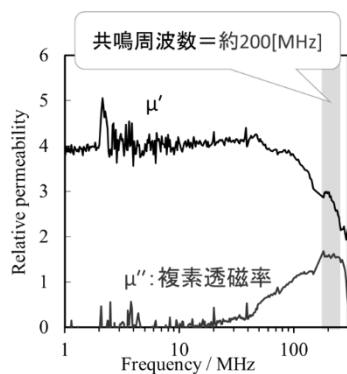


図1 Co-Ce-O膜の高周波磁気特性

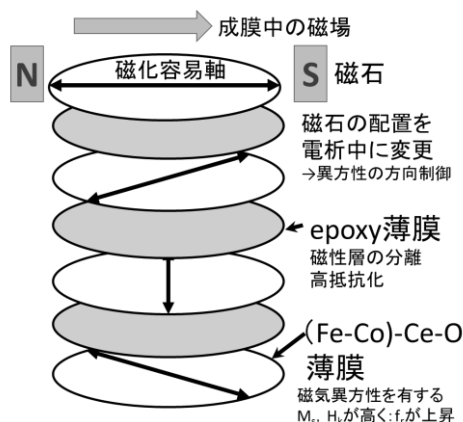


図2 厚さ方向に磁気異方性の方向が違う多層膜

本来作製しようとしていた(Fe-Co)-Ce-O 膜の磁場中電析による異方性形成が困難であったため、別のアプローチによる金属微粒子内包絶縁膜の作製にも取り組んだ。高分子電解質を表面に吸着させることで、正に帯電させた Fe-Ni 微粒子を水溶性エポキシを含む溶液に浸漬させて、電圧を加えることで、エポキシの電析と同時に Fe-Ni 微粒子が膜内に泳動電着する方法を考え、この膜の作製も試みた。

4. 研究成果

Fe-B の磁場中電析では、磁場を印加しても磁気異方性が形成されない場合があり、再現性が乏しかった。溶液温度や電流密度など種々の条件を検討した結果、電流密度 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、溶液温度 $30\sim 40^\circ\text{C}$ で異方性が形成することが分かった。

続いて、磁場印加方向を 90° 変化させて、図4のように磁化容易軸が直交する2層膜の成膜を行った。しかし、研究当初に作製した膜では、図5のように測定方向①とそれに直交する測定方向②の場合の磁化曲線にずれがあった。これは、1層目と2層目で膜の特性にばらつきがあるためである。そこで、先に述べた図3の装置を作製した。これにより、成膜中の温度変動が生じにくくなった。

作製した膜の磁気異方性の評価をするために磁気異方性を形成した膜の磁場印加方向を 0° として、図6のように 15° ごとに磁気特性を測定し角形比(残留磁化 M_r と飽和磁化 M_s の比)を算出した。面内一軸磁気異方性では容易軸方向では角形比は最大値となり、困難軸方向では最小値となる。単層の Fe-B 電析膜の角形比の角度依存グラフは、図7のように楕円形であることから面内一軸磁気異方性が形成できていることが分かった。しかし、容易軸方向が磁場印加方向から -15° ずれていた。これは成膜時の基板の位置がずれていたことが原因であると考えられる。

表1 Fe-B の成膜条件

酒石酸ナトリウムカリウム	600[mM]
硫酸アンモニウム	80[mM]
硫酸鉄(7水和物)	72[mM]
水酸化ナトリウム	400[mM]
水素化ホウ素カリウム	296.6[mM]
成膜時間	10[min]
成膜温度	40[$^\circ\text{C}$]
対極	Fe
印加磁場	40[mT]

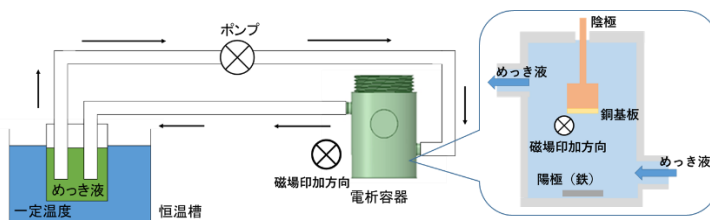


図3 厚さ方向で異方性を変化させるための電析装置

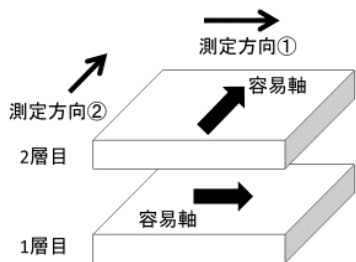


図4 作製した Fe-B 2層膜

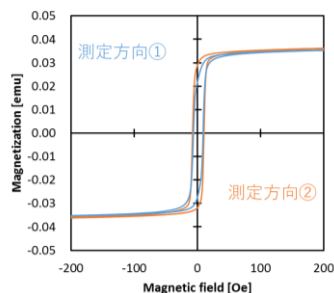


図5 研究当初の2層膜の磁化曲線

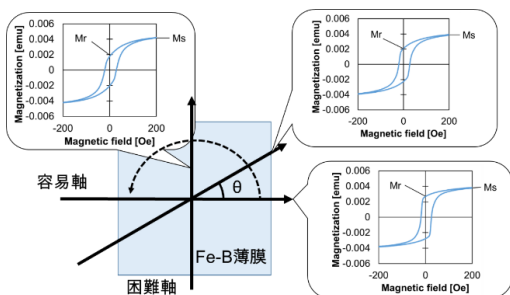


図6 角度を変えて測定した磁化曲線

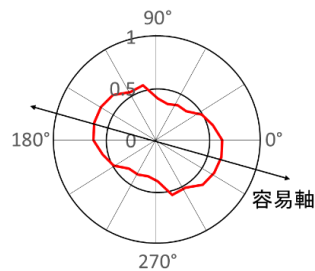


図7 面内一軸磁気異方性膜の角形比の角度依存性

図3の装置を使って2層膜を作製した。この膜の磁化曲線は、図8のように、測定方向①でも②でも重なった特性となった。角形比の角度依存性を調べると図9のように円形になっており、等方的な性質をもった膜が形成できたことが分かり、2つの膜の特性が一致していることが分かる。以上のことから、磁場中電析によって厚さ方向に磁気異方性の方向が変化する多層膜の形成に成功したと言える。

続いて、Fe-Niが内包したエポキシ膜の成膜に取り組んだ。図10は溶液中のFe-Ni濃度と膜中のFe-Ni濃度の関係を示したものである。図中のwith LbLとは高分子電解質をFe-Ni微粒子表面に吸着した場合(LbL(Layer by Layer)処理)であり、高分子電解質処理した場合の方が、膜中のFe-Ni含有量が向上することが分かった。高分子電解質を吸着しないと、Fe-Ni微粒子が溶液中で凝集してしまい、すぐに沈殿してしまう。高分子電解質が、(Fe-Ni)-エポキシ膜の作製に有効であることが明らかになった。図11は作製した(Fe-Ni)-エポキシ膜の断面構造である。5分間の電析で80 μ mの膜が成膜でき、高速な成膜速度であることが分かった。以上のことから、(Fe-Ni)-エポキシ膜の電着による形成は、新たな電磁波吸収材料の成膜手法として期待できる。今後は、成膜中に磁場を印加して磁気異方性の誘導を行う予定である。

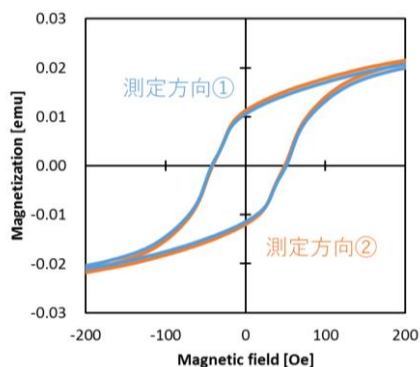


図8 装置改良後の2層膜の磁化曲線

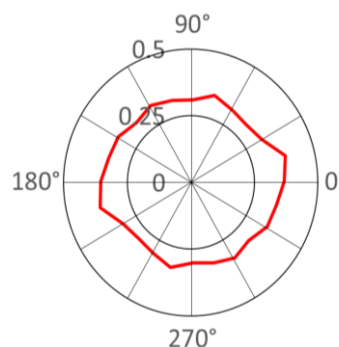


図9 2層膜の角形比の角度依存性

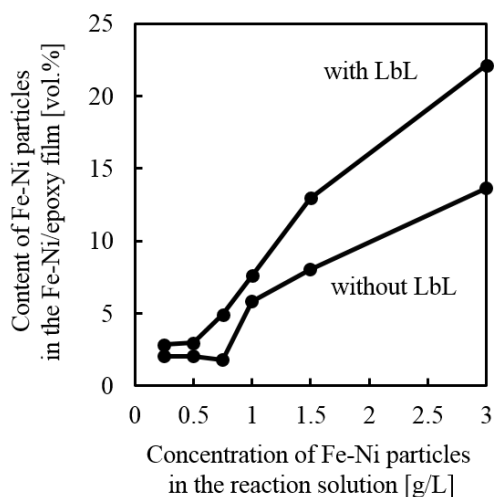


図10 反応液中の微粒子濃度に対する薄膜中の微粒子含有率変化

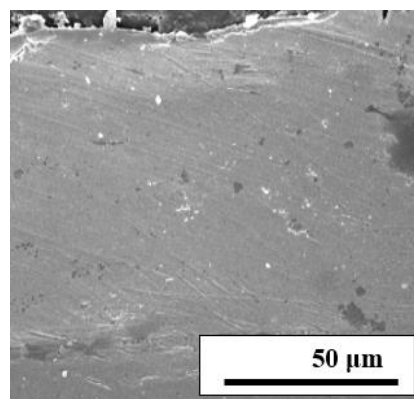


図11 作製した(Fe-Ni)-エポキシ膜の断面SEM像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Naoyuki Fujita, Makoto Takeuchi, Kouta Fujiwara, Hiroyuki Muto
2. 発表標題 Fabrication of Fe-Ni Ultrafine Particles Epoxy Composite Film Using the LbL Assisted Composite Plating Method
3. 学会等名 ECS Meeting Abstracts 237th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors MA2020-01 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤原康太, 横井敦史, 武藤浩行, 藤田直幸
2. 発表標題 LbL法アシスト複合めっきによるFe-B/Epoxyコンポジット薄膜の作製
3. 学会等名 表面技術協会 関西支部 第22回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田直幸
2. 発表標題 ウェットプロセスによる機能性磁性薄膜の作製
3. 学会等名 2019年度 関西表面技術シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Fujita, M. Takeuchi, Y. Watanabe, N. Matsumoto, H. Muto
2. 発表標題 Fabrication of Magnetic Ultrafine Particles-Insulator Composite Film Using the LbL Assisted Composite Plating Method
3. 学会等名 IEEE International Magnetism Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内誠, 武藤浩行, 藤田直幸
2. 発表標題 LbL法アシスト複合めっきによる金属 - 絶縁物複合膜の作製
3. 学会等名 平成30年度第315回電気材料技術懇談会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内誠, 武藤浩行, 藤田直幸
2. 発表標題 金属絶縁物コンポジット薄膜のLbL法アシスト複合めっきによる作製
3. 学会等名 電気学会マグネティックス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内誠, 武藤浩行, 藤田直幸
2. 発表標題 電磁波吸収用金属 - 絶縁物複合膜のウェットプロセス形成
3. 学会等名 エレクトロニクス実装学会 第28回マイクロエレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内誠, 武藤浩行, 渡邊佳孝, 藤田直幸
2. 発表標題 Fe-Ni-epoxy 複合膜のLbL法アシスト複合めっきによる作製
3. 学会等名 日本磁気学会 第42回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤田直幸
2. 発表標題 ウェットプロセスによる機能性磁性薄膜の作製
3. 学会等名 表面技術シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内誠, 芦原佑樹, 武藤浩行, 横井敦史, 松本直也, 藤田直幸
2. 発表標題 LbL法アシスト複合めっきによる金属 絶縁物複合膜の作製とその磁気特性
3. 学会等名 表面技術協会 学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤田直幸
2. 発表標題 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
3. 学会等名 電気鍍金研究会 関西表面技術シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹内誠, 武藤浩行, 横井敦史, 松本直也, 藤田直幸
2. 発表標題 LbL 法アシスト複合めっきによるFe-Ni/ Epoxy 複合膜の作製
3. 学会等名 表面技術協会 関西支部 関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Naoyuki Fujita, Yoshitaka Watanabe, Makoto Takeuchi, Naoya Matsumoto, Atsushi Yokoi, Hiroyuki Muto
2. 発表標題 Fabrication of Magnetic Metal-Insulator Composite Film by Using The LbL Assisted Composite Plating Method
3. 学会等名 The International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹内誠, 武藤浩行, 横井敦史, 松本直也, 藤田直幸
2. 発表標題 LbL 法アシスト複合めっきによるFe-Ni/ Epoxy 複合膜の作製
3. 学会等名 国立高等専門学校機構 第3ブロック 専攻科研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 佳孝, 武藤浩行, 松本直也, 藤田直幸
2. 発表標題 LbL法アシスト複合めっきによる金属-絶縁物コンポジット薄膜の作製
3. 学会等名 表面技術協会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	平井 誠 (Hirai Makoto) (00534455)	長岡工業高等専門学校・電気電子システム工学科・准教授 (53101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	伊崎 昌伸 (Izaki Masanobu) (30416325)	豊橋技術科学大学・工学研究科・教授 (13904)	
連携研究者	松原 浩 (Matubara Hiroshi) (00202325)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授 (13102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関