

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04472

研究課題名(和文)ハロゲンイオンを用いた磁性めっき膜の高性能化とその原理

研究課題名(英文)Improvement in performance of electroplated magnetic films using halogen ions and improvement principle

研究代表者

柳井 武志 (Yanai, Takeshi)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30404239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、めっき浴中のハロゲンイオンを活用し、磁性めっき膜の磁気特性の改善を目的とした。Fe-NiやFe-Co系の軟磁性膜に関しては、成膜時のめっき浴内にハロゲンイオンが存在すると、若干ではあるが軟磁気特性が改善する傾向が得られた。Fe-Pt系の硬磁性膜においては、ハロゲンイオンの存在により保磁力が大きく減少することを見出した。その際、アルカリ金属イオンを共存させておくと、ハロゲンイオンによる保磁力減少効果を抑制できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

軟磁性膜においてはその高性能化により、より高い周波数での駆動が期待できる。これにより、磁気デバイスの小型・省エネ化が期待でき、電気自動車をはじめとする様々なモノの電化への貢献が期待できる。硬磁性膜においては、ハロゲンイオンが磁気特性の劣化要因になることを見出したことから、ハロゲンイオンフリーのめっき浴開発が進むと予想され、特性の優れた硬磁性材料開発をサポートする知見が得られたことなどが、本研究成果の意義である。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project was to improve the magnetic properties of hard and soft magnetic films such as Fe-Pt, Fe-Ni, and Fe-Co alloys. For the soft magnetic Fe-Ni and Fe-Co films, the presence of halogen ions in the plating bath improved the soft magnetic properties slightly. On the other hand, for the hard magnetic Fe-Pt films, we found that the halogen ions reduce the coercivity and that the addition of alkali metal ions in the bath suppresses the reduction in the coercivity by the alkali metal ions.

研究分野：電子・電気材料工学

キーワード：軟磁性 硬磁性 厚膜 電解めっき 深共晶溶媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

我が国では、エネルギーの約半分はモータで消費されている。IoTの普及や少子化による働き手の減少のため、今後は多くの業種・現場でオートメーション化が進み、モータやセンサの数は飛躍的に増加すると予想される。我が国のエネルギー自給率は研究開始の時点で8%と極めて低く、多くのエネルギー資源を輸入で賄っている。中でも石油や天然ガスなどCO<sub>2</sub>を多く排出し、かつ地政学的リスクが高い資源への依存が高い。温室ガスの削減ならびに産業の安定的な発展のためには再生可能エネルギーなどの輸入に依存しないエネルギー資源を導入しつつ、省エネ機器の導入やその技術開発を今以上に強めていく必要がある。

モータの大部分は磁性体であるため、磁性体の性能向上はモータの性能改善ならびに省エネ化に大きく寄与する。研究代表者が所属する電気学会の「電力用磁性材料の評価・活用・応用技術調査専門委員会」の中では、現状の磁性材料は材料の持つ特性を有効に活用できていない点が問題点として提起されており、優れた特性を持つ磁性体の開発と並行して材料を有効に利用するための技術確立も強く望まれている状況であった。

上記状況の中で、研究代表者らはFe-Ni軟磁性膜を創製する際、めっき浴内の塩化物イオン濃度によって磁気特性が変化することや、Fe-Pt硬磁性膜において、塩化物イオンの有無により、硬磁気特性ならびに成膜速度が大きく変化することを先行研究で確認していた。塩化物イオン(ハロゲンイオン)の役割が明らかになり、それを材料の特性改善に活用できれば、モータやセンサなど磁性デバイスの小型・省エネ化に貢献できると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、めっき浴内の塩化物イオンが磁気特性に与える影響に関して評価し、そのメカニズムを解明することを目的とした。電解めっき法で作製可能なFe-Pt系の硬磁性(永久磁石)膜とFe系の軟磁性膜、および近年新しいめっき溶媒として期待されている非水系の深共晶溶媒と呼ばれる新規溶媒を用いたFe系の軟磁性膜を主な研究対象とした。

### 3. 研究の方法

様々な材料系を扱ったため、具体的なことは研究成果の部分で示す。ここでは共通点である成膜手法などを記述する。

所望する金属イオン濃度になるように各金属試薬または添加剤などを秤量し、溶媒(蒸留水もしくは塩化コリンとエチレングリコールからなる深共晶溶媒)の中に入れ、各試薬が完全に溶けるまでマグネティックスターラーを利用して、加熱攪拌した(50~100°C)。陽極(PtメッシュやNi板など)と陰極(主にCu板)をPC接続した定電流源に接続し、陰極電流密度一定(0.05~1 A/cm<sup>2</sup>)の条件で定電流めっきを行った。一部の試料では、真空雰囲気下(10<sup>-3</sup> Pa程度)での熱処理を用いた。昇温速度は100°C/minとし、熱処理温度や保持時間を変化させた。

### 4. 研究成果

#### (1)Fe-Pt系硬磁性膜(水溶媒)

医療・歯科応用を目指した小型磁石膜、具体的にはFe-Pt厚膜の磁気特性に与えるめっき浴中のハロゲンイオンの影響を検討した。まず、ハロゲンイオン種として塩化物イオンに着目した。

めっき浴内に塩化物イオンが存在する場合、磁石膜の性能指標の一つである保磁力が低減することがわかった。Fe-Pt 電析膜は、成膜直後は不規則相であり、700°C程度の熱処理（規則化熱処理と呼ぶ）により、規則相へ変態し、優れた硬磁気特性を示す。めっき浴内に塩化物イオンが存在した場合、規則化を妨げ、結果として保磁力が低減することがわかった。永久磁石用途で使用する場合、保磁力は大きい値が望ましいため、塩化物イオンの存在は、磁気特性を劣化させることになる。これに対しては、めっき浴内にアルカリ金属イオン（ナトリウムイオン）を供給すると改善できることがわかった。塩化物イオンフリーのめっき浴を新たに提案し、磁気特性を評価したところ、保磁力が膜厚に依存することがわかった。具体的には、膜厚を増加させると保磁力が増加することがわかった。保磁力が膜厚に依存する点に関して詳細を検討したところ、基板として用いた Cu が規則化熱処理時に Fe-Pt 膜内へ侵入し、Fe-Pt-Cu 相を形成することが磁気特性を劣化させることがわかった。Cu 拡散の抑制として、短時間での高出力熱処理（フラッシュアニーリング）を採用したところ、磁気特性が改善し、ドライプロセスで作製した既報の Fe-Pt 厚膜の磁気特性に匹敵する優れた磁気特性を得ることができた。

### (2) Fe-Ni, Fe-Co 系軟磁性膜（水溶媒）

Fe-Ni 系軟磁性膜は先行研究で Fe や Ni の硫酸塩を用いて、優れた軟磁気特性を有する膜を作製できることを示していた。この硫酸塩を塩化物塩に変更したところ、若干ではあるが保磁力値（損失の指標。軟磁性材料では小さい方がよい）が低減した。Ni めっきの分野で、塩化物イオンはめっき膜内の内部応力（電着応力）を増加させるという報告がある。軟磁性材料は、磁気弾性効果と呼ばれる応力を介した磁気ひずみによる特性変化がしばしば問題となる。塩化物塩に変更することによる保磁力の現象は電着応力を介した磁気弾性効果が特性改善に効果的に働いたものと考えている。

Fe-Co 系軟磁性膜においては、Fe-Ni 系軟磁性膜での先行研究を踏まえ、クエン酸を錯化剤とする成膜プロセス開発に取り組んだ。クエン酸を錯化剤とする検討は、従来から取り組んでいたが、光沢剤や界面活性剤を少量めっき浴に添加することで、良好な特性が得られることを見出した。膜組成に関しては、Fe 試薬と Co 試薬の割合を変化させることで、容易に制御できることがわかった。Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> 付近の組成で飽和磁化が最大となり、飽和磁化の Fe 組成依存性は、スレーターポーリング曲線から予測される飽和磁化の変化の挙動と良く一致することがわかった。保磁力値は磁化の高くなる Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> 付近の組成で極小値を示し、高飽和磁化と低保磁力を両立できる条件を明らかにした。膜断面を TEM で観察したところ、空孔などは観察されなかったが、基板付近と膜表面付近で形成組織が若干異なる傾向が得られた。これに対し、300°C 程度の真空熱処理を施すと基板付近の組織が変化し、全体的に成膜直後に見られた膜表面付近の組織になった。これより、保磁力が低減できた。また、塩化物イオンを用いた磁気特性改善を検討したが、Fe-Co 系膜では特性改善は観測されなかった。これは、もともと電着応力が大きいため、塩化物イオン添加による特性改善効果が観測できなかったと考えている。

### (3) Fe-Ni 系軟磁性膜（深共晶溶媒）

先行研究(基盤研究 C:「水溶液に替わる新規電解溶媒からの磁性膜創製に関する研究」)にて、イオン液体の一種である深共晶溶媒（DES: Deep Eutectic Solvent）に着目し、軟磁性磁性膜創製プロセスを確立した。軟磁気特性が十分といえるものではなかったため、浴添加剤を検討し、一級アミンが Fe 組成の多い領域で保磁力低減に有効であることを見出していた。

本プロセスでは、高濃度の金属塩化物塩を用いている。(1)で述べた Fe-Pt 系膜の時の結果を踏

まえると、塩化物イオンが軟磁気特性を劣化させている可能性がある。本成膜プロセスの性質上、塩化物イオン濃度を変更させることが困難であったため、本研究課題では主に水素ドナーやアセプタとなる浴添加剤を用いることで、間接的に塩化物イオンの影響を変化させることを検討した。その結果、Niが多い領域ではホウ酸が保磁力低減に効果的な添加剤であることがわかった。さらに、クエン酸が一級アミン同様 Fe 組成の多い領域で保磁力低減に有効である可能性を見出した。一級アミンが Ni の多い組成領域で保磁力が大きくなる理由として  $L1_2$  規則相の析出の可能性が示唆し、浴温度を下げることでその析出が抑制され、保磁力が低減することなどを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yanai Takeshi, Omagari Yuya, Furutani Seiya, Yamashita Akihiro, Fujita Naoyuki, Morimura Takao, Nakano Masaki, Fukunaga Hirotooshi	4. 巻 10
2. 論文標題 High-temperature properties of Fe-Pt film-magnets prepared by electroplating method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 015149 ~ 015149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5130466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Yanai, K. Mieda, J. Kaji, R. Tanaka, A. Yamashita, T. Morimura, M. Nakano, and H. Fukunaga	4. 巻 10
2. 論文標題 Electroplated Fe-Co films prepared in citric-acid-based plating baths with saccharin and sodium lauryl sulfate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 055001 ~ 055001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5130468	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 伊野拳太郎, 狭間陸, 古谷誠也, 山下昂洋, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊
2. 発表標題 Fe-Pt 磁石膜の磁気特性に与えるめっき条件の影響
3. 学会等名 2020年度 (第73回) 電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林田侑飛, 三枝香風, 山下昂洋, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊
2. 発表標題 電気めっきで作製した Fe-Ni 薄膜の磁気特性
3. 学会等名 2020年度 (第73回) 電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takeshi Yanai, Yuya Omagari, Seiya Furutani, Akihiro Yamashita, Masaki Nakano, Hirotooshi Fukunaga
2. 発表標題 High-temperature properties of Fe-Pt film-magnets prepared by electroplating method
3. 学会等名 The 2019 MMM Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seiya Furutani, Yuya Omagari, Riku Hasama, Akihiro Yamashita, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, Hirotooshi Fukunaga
2. 発表標題 Effect of chloride ion on crystal structures and magnetic properties of electroplated Fe-Pt film-magnets
3. 学会等名 The 2019 MMM Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古谷誠也, 挾間陸, 大曲湧也, 山下昂洋, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊
2. 発表標題 Clイオンを含む浴から作製したFe-Pt電析磁石の磁気特性
3. 学会等名 電気学会マグネティクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古谷誠也, 柳井武志, 大曲湧也, 山下昂洋, 中野正基, 福永博俊
2. 発表標題 めっき浴内のイオン種がFe-Pt磁石膜の磁気特性に与える影響
3. 学会等名 電気学会マグネティクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大曲湧也, 古谷誠也, 柳井武志, 山下昂洋, 中野正基, 福永博俊
2. 発表標題 電析法で作製したCo-Pt磁石膜
3. 学会等名 電気学会マグネティクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 挟間陸, 古谷誠也, 大曲湧也, 山下昂洋, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊
2. 発表標題 二段階熱処理法によるFe-Pt硬磁性めっき膜の磁化向上
3. 学会等名 電気学会マグネティクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 挟間陸, 古谷誠也, 大曲湧也, 山下昂洋, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊
2. 発表標題 二段階熱処理法が電析法で作製したFe-Pt磁石膜の磁気特性に与える影響
3. 学会等名 2019年度(第72回)電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳井武志・深田有哉・山下昂洋・中野正基・福永博俊
2. 発表標題 DES 浴から作製した Fe-Ni 膜の組織と磁気特性
3. 学会等名 第34回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳井武志・伊野拳太郎・榎林龍太・山下昂洋・中野正基・福永博俊
2. 発表標題 Fe-Pt電析膜の磁気特性に与える塩化物イオンの影響
3. 学会等名 令和4年電気学会全国大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳井武志
2. 発表標題 電力用磁性材料の開発技術 - 高周波駆動用極薄軟磁性薄帯の開発 -
3. 学会等名 令和3年基礎・材料・共通部門大会（招待講演）
4. 発表年 2021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

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