

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420274

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)Magnetic films electroplated in a deep-eutectic-solvent-based plating bath

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：新共晶溶媒(Deep Eutectic Solvent)を電解溶媒とするFe系磁性膜創製を検討した。Fe-Ni-Co系膜においては、幅広い組成範囲で90%を超える高電流効率を得られ、Feを多く含む膜で低い保磁力値が観測された。X線回折やTEM観察の結果から、Fe-rich膜では微細な組織が形成されることを確認し、結晶粒の微細化が低保磁力の実現に寄与している可能性が示唆された。Fe-Ni膜創製においてグリシンやアミド硫酸アンモニウムを浴に添加するとFe-richな組成領域で著しい保磁力低減が観測され、水溶媒から作製した膜に匹敵する磁気特性を達成した。

研究成果の概要(英文)：An electroplating process of Fe-based magnetic films using a DES (Deep Eutectic Solvent) was developed. In electroplated Fe-Ni-Co films, high current efficiency (> 90%) was obtained in a wide composition range, and low coercivity values were observed in Fe-rich films. From the results of X-ray diffraction and TEM observation, we confirmed very fine structures of the Fe-rich films. As the effective magnetocrystalline anisotropy could be reduced by grain refinement, we considered that the low coercivity of the Fe-rich films is attributed to the grain refinement effect. From investigations on increase of deposition rate for the Fe films, we obtained a high rate of > 0.5 mm/h by the increased in the current density and the FeCl<sub>2</sub> concentration in the bath. For electroplated Fe-Ni films, it was confirmed that glycine and ammonium amide sulfate effectively work to improve the surface roughness and the soft magnetic properties in Fe-rich films.

研究分野：磁性材料

キーワード：電解めっき 磁性体 厚膜

### 1. 研究開始当初の背景

めっき法に代表されるウェット成膜法は、スパッタリング法などのドライ成膜法と比較して、①装置が簡便、②常温・常圧下での成膜が可能、などの理由から生産コストを低く抑えることができ、大量生産に適した成膜手法である。ウェット成膜法の一つである電解めっき法では、扱いが容易で安価な水をベースとする電解溶媒（水溶液）が広く用いられている。ところが、高い機能性を有する機能性薄膜の多くは、原理的に水溶液から得ることが困難な元素（水の電気分解が生じる電位よりも高い還元電位を必要とする元素）を含むものが多く、そのような元素を含む機能性薄膜は水を溶媒とするめっき浴から得ることが困難である。その解決策には、有機溶媒の利用や熔融塩溶媒の利用などがあるが、有機溶媒は分解が生じやすく不安定で高純度を得にくく、熔融塩溶媒では数百°Cの高温が必要など、いずれも工業的には扱いにくい溶媒である。高機能性薄膜を安価に作製するためには、有機溶媒や熔融塩に替わる常温付近で使用できる純度の高い新しい電解溶媒の開発が必要な状況であった。

上記背景を受け、本研究では DES (Deep Eutectic Solvent) と呼ばれる深共晶溶媒に着目した。塩化コリンと尿素（常温では共に固体）を 2:1 の mol 比で混合すると、各々の融点から予想される混合媒体の融点よりも、大きな融点の低下（融点は約 12°C）が生じ、室温で液体の状態となる。塩化コリンや尿素は安価であり、高純度を得やすく、この室温で液体であるという特徴を活かせば新しい電解質溶媒として活用できるのではないかという考えの下、DES を用いた磁性めっき膜創製に着目した。

### 2. 研究の目的

本課題で研究対象とした磁性材料は、大別すると永久磁石に代表される硬磁性材料とトランスやインダクタのコアとして用いられる軟磁性材料に分類でき、それらの材料を用いた磁性デバイスは数多くの電気電子機器内で用いられている。本研究では、主に Fe 基軟磁性材料合金として Fe-Ni や Fe-Co、Fe-Ni-Co を比較的低温 (<100°C) で作製することを目的とした。また、得られた膜の結晶構造や磁気特性にめっき浴の組成やめっき条件が与える影響の検討などを通じ、DES が水溶液に替わる新しい電解めっき溶媒となることを明らかにすることも目的とした。

### 3. 研究の方法

DES は様々な組み合わせがあり、本研究では高電流効率および良好な膜質が得られたことから、主にエチレングリコールと塩化コリンの混合体からなる DES を用いた。塩化コリン 10 g、エチレングリコール 10 g の混合体を無色透明になるまで攪拌することで DES を作製した。これに Fe や Ni、Co などの塩化

物を 15 g 溶かすことでめっき浴とした。陽極は主に Ni 板、陰極は主に Cu 板を用い、10-100 mA/cm<sup>2</sup> 程度の電流密度で電解めっきを行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Fe 膜の創製

研究着手当初、DES を用いた Fe 系磁性めっき膜に関する報告がほとんどなかったため、まずはめっきプロセスの確立を目的に Fe 膜創製に着手した。DES 種やめっき条件、浴組成など様々な検討を行った結果、塩化コリンとエチレングリコールを用いた DES にて、塩化鉄濃度を高くすれば、成膜ができることが分かってきた。その後各種条件の最適化により、めっき浴温度は 80-100°C 程度、電流密度は 50 mA/cm<sup>2</sup> 程度とすることで、90% を超える高電流効率で Fe 膜を成膜できることがわかった。得られた Fe 膜の磁気特性を評価したところ、強磁性を示し、Fe 系磁性材料創製に DES 浴が適用可能であることがわかった。

関連論文：T. Yanai *et al.*, *J. App. Phys.*, **115** (2014) #17A344.

#### (2) Fe 系軟磁性膜の創製

Fe-Ni、Fe-Co など Fe 基磁性膜を DES 浴から直流電解めっき法により作製し、浴組成やめっき条件が、各種膜特性に与える影響を検討した。

##### ① Fe-Ni 合金膜

Fe 試薬と Ni 試薬の割合によって容易に膜組成を変化させることが可能であることが確認された。電流効率は幅広い組成範囲で 90% を超え、Ni 含有量が多くなると若干電流効率が下がる傾向が得られた。また、水を溶媒とする Fe-Ni めっき膜と同様、Fe<sub>22</sub>Ni<sub>78</sub> 付近の組成で低保磁力を示すことを確認した。また、膜の Fe 組成の増加に伴い飽和磁化は線形増加することを確認した。

関連論文：T. Yanai *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **50** (2014) #2008404.

##### ② Fe-Co 合金膜

膜組成に関しては Fe-Ni 膜同様、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。電流効率も Fe-Ni 膜と同様、幅広い組成範囲で 90% を超える高い効率を示すことを確認した。膜断面を SEM で観察したところ、空孔などは観察されず、緻密な膜が得られることがわかった。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。

関連論文：T. Yanai *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **117**

(2015) #17A925.

### ③Fe-Ni-Co 合金膜

Fe-Ni-Co 膜の磁気特性では、おおむね既報の水溶液で得られたもの (T. Osaka *et al.*, *Nature* **392** (1998) 796.) と一致したが、保磁力に関しては Fe-rich 組成の領域で大きな差異が観測された。本点に関して XRD パターンを用いた検討を行ったところ、Fe-rich な領域で結晶粒が微細化する傾向が得られた。軟磁性材料では結晶粒を微細化すると結晶磁気異方性の平均化が起り、軟磁気特性が改善することが広く知られている。Fe-rich 組成の膜の TEM 観察を行ったところ、結晶粒径が数十 nm 程度の極めて微細な組織が形成されていることがわかった。本検討を通じて、DES 浴は微細組織を持った高飽和磁化膜作製に有利である可能性が示唆され、ナノコンポジット磁石のソフト相への展開も期待できるものとなった。

関連論文 : T. Yanai *et al.*, *AIP Advances*, **6** (2016) #055917.

### (3) 高速成膜

電流密度の増加による成膜速度の向上を検討したところ、100 mA/cm<sup>2</sup> 程度の電流密度までは、ほぼ電流密度に比例した成膜速度が得られたが、それ以上になると成膜速度が低下することが確認された。これに対して、浴濃度を増加させ同様の実験を行ったところ、電流効率の低下が抑制され、500 mA/cm<sup>2</sup> 程度までの高電流密度を適用できることがわかった。この時の成膜速度は約 500 μm/h であり、スパッタリング法などの代表的な成膜手法と比較すると著しく高い速度を得ることができた。

### (4) パルスめっき法

パルスめっきは通電中に周期的な Off 時間を設ける手法であり、短時間に高電流密度を適用することによる結晶粒の微細化や表面平滑性の改善効果が期待される。On 時間や電流密度など様々なパラメータを変更し Fe-Ni 膜を成膜した。成膜した膜の保磁力を評価したところ、DES 浴ではパルスめっきによる軟磁気特性改善効果は観測されなかった。比較として、水溶媒のめっき浴にパルスめっきを適用し Fe-Ni 膜を作製したところ、電流密度の増加により、表面平滑性の改善や軟磁気特性の改善が観測された。XRD パターンを取得したところ、水溶媒から作製した膜では高電流密度の適用により結晶粒径の微細化が観測された。先述のように DES 浴から作製した Fe 系膜は微細な組織が形成されることを確認している。すなわち、DES 浴ではもともと微細な組織が形成されるため、パルスめっき法の適用による結晶粒の微細化による軟磁気特性改善効果が観測されなかったと考えられる。

### (5) 添加剤

添加剤としてアミド硫酸アンモニウムやグリシンを添加したところ、Fe-rich な Fe-Ni 膜にて大幅な保磁力低減効果が観測された。Fe<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> 付近の組成では約 100 A/m の保磁力を示し、水溶媒から作製した Fe-Ni 膜に匹敵する保磁力値を示した。添加剤を用いると非晶質相が増加する傾向が得られており、結晶磁気異方性の低減が保磁力低減に寄与している可能性がある。

### 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 4 件)

① T. Yanai, K. Shiraishi, T. Akiyoshi, K. Azuma, Y. Watanabe, T. Ohgai, T. Morimura, M. Nakano, H. Fukunaga, "Electroplated Fe-Co-Ni films prepared from deep-eutectic-solvent-based plating baths", *AIP Advances*, Vol. 6, 2016.5 #055917. (査読有)

② T. Yanai, K. Shiraishi, Y. Watanabe, T. Ohgai, M. Nakano, K. Suzuki, and H. Fukunaga, "Magnetic Fe-Co films electroplated in a deep-eutectic-solvent-based plating bath", *Journal of Applied Physics*, Vol. 117, No.17, 2015.5, #17A925. (査読有)

③ T. Yanai, K. Shiraishi, Y. Watanabe, M. Nakano, T. Ohgai, K. Suzuki, and H. Fukunaga, "Electroplated Fe-Ni films prepared from deep eutectic solvents", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol.50, Issue 11, 2014.11, #2008404. (査読有)

④ T. Yanai, K. Shiraishi, T. Shimokawa, Y. Watanabe, T. Ohgai, M. Nakano, K. Suzuki, and H. Fukunaga, "Electroplated Fe films prepared from a deep eutectic solvent", *Journal of Applied Physics*, Vol.115, No.17, 2014.5, #17A344. (査読有)

[学会発表] (計 27 件)

① 2017.6.18-23

T. Yanai, T. Akiyoshi, T. Yamaguchi, M. Nakano, H. Fukunaga, "Effect of bath temperature on structural and magnetic properties of Fe-Ni films electroplated in a deep-eutectic-solvent-based bath", The 24<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMAM2017), NM-40P. (San Sebastian, Spain)

② 2017.5.25

T. Yamaguchi, T. Akiyoshi, K. Takashima, T.

Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, “Effects of an additive in DES-based plating baths on magnetic properties of Fe-Ni films”, The 14<sup>th</sup> Joint Symposium of Jeju National University and Nagasaki University on Science and Technology (JSST2017), 2B-4. (Jeju, Korea)

③ 2017.4.27

T. Yamaguchi, T. Akiyoshi, K. Azuma, K. Takashima, T. Yanai, M. Nakano and H. Fukunaga, “Effect of additives in DES-based plating baths on structural and magnetic properties of Fe-Ni films”, The IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG Europe 2017), FO-12. (Dublin, Ireland)

④ 2016.12.13

東圭太, 柳井武志, 秋吉俊貴, 山口知輝, 森村隆夫, 中野正基, 福永博俊, “深共晶溶媒を用いて作製した Fe-Ni めっき膜の諸特性に与えるめっき条件の影響”, 電気学会マグネティクス研究会, MAG-16-220. (慶応義塾大学日吉キャンパス, 神奈川県横浜市)

⑤ 2016.12.5

山口知輝, 秋吉俊貴, 東圭太, 高嶋恵佑, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から作製した軟磁性膜の膜質や磁気特性に与える浴添加剤の影響”, 電気学会マグネティクス・リニアドライブ合同研究会, MAG-16-202, LD-16-137. (長崎大学文教キャンパス, 長崎県長崎市)

⑥ 2016.9.29

山口知輝, 秋吉俊貴, 東圭太, 高嶋恵佑, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から作製した軟磁性膜に与える浴添加剤の影響”, 平成 28 年度 (第 69 回) 電気・情報関係学会九州支部連合大会, 14-1A-10. (宮崎大学木花キャンパス, 宮崎県宮崎市)

⑦ 2016.9.1

柳井武志, 秋吉俊貴, 東圭太, 山口知輝, 中野正基, 福永博俊, “深共晶溶媒を用いた軟磁性めっき膜の創製”, 表面技術協会第 134 回講演大会, 1A-23. (東北大学川内北キャンパス, 宮城県仙台市)

⑧ 2016.8.4

T. Akiyoshi, K. Azuma, T. Yanai, K. Eguchi, M. Nakano, H. Fukunaga, “High-speed Fe plating using DES-based plating baths”, The 4th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (IcAUMS 2016), PR-04. (Tainan, Taiwan)

⑨ 2016.8.4

T. Akiyoshi, K. Azuma, T. Yanai, K. Eguchi, M.

Nakano, H. Fukunaga, “Effect of an additive in DES-based baths on magnetic properties of electroplated magnetic films”, The 4th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (IcAUMS 2016), PR-06. (Tainan, Taiwan)

⑩ 2016.7.15

T. Akiyoshi, K. Azuma, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, “Soft magnetic films prepared in DES-based plating baths with additives”, The European Magnetic Sensors and Actuators Conference (EMSA 2016), 5P3-03. (Torino, Italy)

⑪ 2016.3.16

白石洗太郎, 秋吉俊貴, 東圭太, 渡邊佳正, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “錯化剤を添加した DES 浴から作製した Fe-Ni 電析膜”, 平成 28 年電気学会全国大会, 2-110. (東北大学川内北キャンパス, 宮城県仙台市)

⑫ 2016.3.16

秋吉俊貴, 東圭太, 白石洗太郎, 渡邊佳正, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から作成した Fe-Co めっき膜の成膜速度の向上に関する研究”, 平成 28 年電気学会全国大会, 2-109. (東北大学川内北キャンパス, 宮城県仙台市)

⑬ 2016.1.19

柳井武志, 渡邊佳正, 中野正基, 福永博俊, “次世代通信機器用磁性膜の開発”, H27 年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会. (東北大学電気通信研究所, 宮城県仙台市)

⑭ 2016.1.13

K. Shiraishi, T. Akiyoshi, K. Azuma, Y. Watanabe, T. Yanai, T. Ohgai, M. Nakano, and H. Fukunaga, “Electroplated Fe-Co-Ni films prepared from Deep-Eutectic Solvent-based plating baths”, 2016 Joint MMM-Intermag Conference, DR-13. (San Diego, USA)

⑮ 2015.12.15

秋吉俊貴, 江口和樹, 東圭太, 白石洗太郎, 渡邊佳正, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から成膜した軟磁性めっき膜の各種特性に与える電流密度の影響”, 電気学会マグネティクス・リニアドライブ合同研究会, MAG-15-180, LD-15-090. (沖縄船員会館, 沖縄県那覇市)

⑯ 2015.9.26

秋吉俊貴, 東圭太, 白石洗太郎, 渡邊佳正, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から成膜した軟磁性めっき膜に与える電流密度の影響”, 平成 27 年度電気・情報関係学会九州支部連合大会, 01-1P-09. (福岡大学,

福岡県福岡市)

⑰ 2015.7.16

東圭太, 白石洗太郎, 渡邊佳正, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から成膜した Fe-Ni 電析膜の各種特性に与える浴温度の影響”, 電気学会マグネティクス研究会, MAG-15-062. (茨城大学日立キャンパス, 茨城県日立市)

⑱ 2015.7.7

T. Yanai, K. Shiraishi, K. Azuma, Y. Watanabe, M. Nakano, and H. Fukunaga, “Effect of current density for electroplated films prepared in a DES-based bath”, The 20th International Conference on Magnetism (ICM2015), TU.H-P58. (Barcelona, Spain)

⑲ 2015.6.8

K. Shiraishi, K. Azuma, Y. Watanabe, T. Ohgai, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, “Soft magnetic films prepared in a Deep Eutectic Solvent”, The 13th Joint Symposium of Nagasaki University and Jeju National University on Science and Technology (JSST2015), P26. (長崎大学文教キャンパス, 長崎県長崎市)

⑳ 2015.6.8

K. Azuma, K. Shiraishi, Y. Watanabe, T. Yanai, M. Nakano, T. Ohgai, H. Fukunaga, “Effect of bath temperature on structural and magnetic properties of Fe-Ni films electroplated in a deep eutectic solvent”, The 13th Joint Symposium of Nagasaki University and Jeju National University on Science and Technology (JSST2015), P24. (長崎大学文教キャンパス, 長崎県長崎市)

㉑ 2015.3.24

東圭太, 白石洗太郎, 渡邊佳正, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から作製した Fe-Ni 電析膜の各種特性に与える浴温度の影響”, 平成 27 年電気学会全国大会, 2-143. (東京都市大学世田谷キャンパス, 東京都世田谷区)

㉒ 2015.3.24

白石洗太郎, 東圭太, 渡邊佳正, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から作製した Fe-Co-Ni 電析膜”, 平成 27 年電気学会全国大会, 2-144. (東京都市大学世田谷キャンパス, 東京都世田谷区)

㉓ 2014.12.3

柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “次世代通信機器応用を鑑みた磁性材料開発に関する研究”, H26 年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会. (東北大学電気通信研究所, 宮城県仙台市)

㉔ 2014.11.4

K. Shiraishi, Y. Watanabe, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, “Magnetic Fe-Co alloy films electroplated in a Deep-Eutectic-Solvent-based plating bath”, The 59<sup>th</sup> Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, AT-14. (Honolulu, USA)

㉕ 2014.9.19

東圭太, 白石洗太郎, 渡邊佳正, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から作製した Fe-Ni 電析膜の磁気特性に与える浴温度の影響”, 平成 26 年度電気・情報関係学会九州支部連合大会, 01-2P-09. (鹿児島大学郡元キャンパス, 鹿児島県鹿児島市)

㉖ 2014.7.29

白石洗太郎, 渡邊佳正, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, “DES 浴から作製した Fe-Co 電析膜”, 電気学会マグネティクス研究会, MAG-14-097. (長良川ホテルパーク, 岐阜県岐阜市)

㉗ 2014.5.5

K. Shiraishi, T. Shimokawa, Y. Watanabe, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, “Electroplated Fe-Ni films prepared from Deep Eutectic Solvents”, INTERMAG Europe 2014(the IEEE International Magnetism Conference), AT-19. (Dresden, Germany)

## 6. 研究組織

### (1) 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