

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14438

研究課題名(和文)非水溶媒からの電析による非平衡金属相析出を利用する新規多層膜作製法

研究課題名(英文)Preparation of multilayer films using electrodeposition of non-equilibrium metal phase from non-aqueous solutions

研究代表者

平藤 哲司(Hirato, Tetsuji)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：70208833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：平衡相と非平衡相が周期的に積層する多層膜を、電析条件の周期的変化のみで作製することを試みた。電析法による周期的多層膜の作製法には、異なる金属を含む二種類の電解液を使用する二液法、一方の金属濃度を小さくし、析出電位を変えて二相を得る一液法がある。これらとはことなり、一種類の金属の平衡相と非平衡相を交互に析出させ、多層膜を作製することを目的とした。この目的のため、電析電位を大きく変化させることができる非水溶媒(イオン液体)を用いて電析を行った。

研究成果の概要(英文)：We attempted to fabricate a multilayered film in which an equilibrium phase and a non-equilibrium phase are periodically laminated, only by a periodical change in electrodeposition conditions. A few methods have been developed for the preparation of periodic multilayered films using electrodeposition. Typical methods are a two-bath method using two kinds of baths containing different metals and a single-bath method, in which two phases are obtained by reducing the concentration of one metal and changing electrodeposition potential. Unlike these methods, we aimed to prepare a multilayered film by alternately depositing the equilibrium phase and a non-equilibrium phase of a single metal. For this purpose, electrodeposition was carried out using a nonaqueous solvent (ionic liquid) capable of widely changing the electrodeposition potential.

研究分野：材料プロセス科学

キーワード：電析

## 1. 研究開始当初の背景

近年、巨大磁気抵抗効果を持つ磁性多層膜の研究が盛んに行われている。磁気抵抗効果とは物質の電気抵抗が磁場中で変化する現象のことである。一般の物質では電気抵抗の変化率が数%程度であるのに対し、強磁性薄膜と常磁性薄膜を数 nm ずつ交互に積層させた磁性多層膜ではこれが数十%にもおよび、このように、磁気抵抗効果の中でも特に電気抵抗の変化率が大きいものを巨大磁気抵抗効果と呼ぶ。巨大磁気抵抗効果を示す磁性多層膜は磁気センサとしての感度が高いため、HDD の磁気ヘッドなどに利用されている。一般的な磁性多層膜には Co/Cu 系多層膜や Co/Pd 系多層膜があり、主にスパッタリング法などの気相成膜法で作製されている。気相成膜法はコストが高いため、液相成膜法による安価な磁性多層膜の作製が望まれており、近年電析法による磁性多層膜の作製が報告されている。

電析法による周期的多層膜の作製法には、電解浴を 2 つ用いて強磁性層と常磁性層を交互に電析する方法がある。この方法で磁性多層膜を作るためには、一方の電解浴で強磁性層を電析し、一度取り出して膜を洗浄、次にもう一方の電解浴で常磁性層を電析し、再び取り出して膜を洗浄、これを 1 サイクルとして 100 周期近く積層する必要がある。そのため、非常に手間がかかってしまうことが課題である。この課題を解決する手段として、単独の電解浴を用いて異種金属をパルス電析する成膜法がある。Co/Cu 系多層膜の例では、Co および Cu をともに含んだ単独の電解浴を用意する。Cu の臨界還元析出電位は Co の臨界還元析出電位より貴側にあるため、カソード電位をこれらの間に制御すると、Cu のみが析出する。また、カソード電位を Co の臨界還元析出電位より卑側に制御すると、Cu-Co 合金が析出する。Cu-Co 合金層の組成は、電解浴の Cu 濃度を低くすることで Co を支配的にすることができる。ゆえに、カソード電位を適当な 2 つの値でパルス波形として印加することで磁性多層膜を電析できる。この方法では比較的容易に磁性多層膜を電析できるが、純金属同士の積層は原理的に不可能である。また、合金層の金属組成が不安定になることも課題とされている。合金層の金属組成が不安定になるのは、金属イオン濃度や金属イオンの配位関係を含む、電解浴の諸条件の経時変化によるものと考えられている。

これに対して単一金属の電析であれば、電解浴の金属イオン濃度を一定に保つことは比較的容易で、電解浴の経時変化を防ぎやすく、多層膜へ与える影響を抑制できると考えられる。そこで、単一金属のみで、単独の電解浴から磁性多層膜を作ることはいかんと考えた。このような磁性多層膜の作製に利用できる金属元素として、本研究では Ni に注目した。Ni には安定構造である FCC 構

造と準安定構造である HCP 構造があり、前者は強磁性を示し後者は常磁性を示すとされている。そのため、Ni のみを用いたパルス電析による新規磁性多層膜作製法の確立が期待できる。ただし現時点で安定構造である立方晶 Ni (FCC-Ni) の電析方法は既に確立されているが、六方晶 Ni (HCP-Ni) の電析報告例は少なく、そのメカニズムはまだ明らかになっていない。よって、HCP-Ni の電析条件を探索することが Ni を用いた新規磁性多層膜作製法の確立には重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、新規多層膜作製法として、1 種類の金属の平衡相と非平衡相を交互に析出させる方法の確立を目指す。この目的のため、電析電位を大きく変化させ得る非水溶媒 (イオン液体) を用い、まず、非平衡相が得られる電析条件を明らかにする。非平衡相である HCP-Ni を対象に、イオン液体を用いて電析を行い、電析条件が、得られる Ni 膜の結晶構造に及ぼす影響を検討した。

## 3. 研究の方法

電解浴には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC) に塩化ニッケル ( $\text{NiCl}_2$ , 無水) を混合し、溶解したものをを用いた。

条件を様々に変えて電析を行い、得られた電析物の評価を行った。電析膜表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。電析物の X 線回折 (XRD) パターンを平行法で測定した。X 線源には Cu-K $\alpha$  線を使用した。

## 4. 研究成果

### 4-1. 電流密度と電析 Ni の表面性状および結晶構造の関係

Lahiri らは電解浴に  $\text{NiCl}_2$ -5.4 mol% の EMIC- $\text{NiCl}_2$  を用いて Ar 雰囲気中で 2 極間電圧を 3.0 V とした定電圧電析をすることで、HCP-Ni 膜を得たと報告している。この報告では、浴温は 160°C であり、カソードとアノードには Ti 板が用いられている。電流密度はおおよそ 60 mA cm<sup>-2</sup> で、膜の表面は細かな結晶粒が樹枝状に成長しており、多数の空隙が観察されている。

そこで、表面性状の良い HCP-Ni を得るため、高 Ni 濃度、低電流密度での電析を検討した。電解浴の Ni 濃度を 2 倍の  $\text{NiCl}_2$ -10.8 mol% にし、電流密度を 5~50 mA cm<sup>-2</sup> の範囲に制御して 2 電極系での定電流電析を行った。電析中に電解浴の濃度が低下していくことを防ぐため、アノードには Ti 板の代わりに Ni 板を用いることとした。カソードには報告例と同様に Ti 板を用いた。浴温は浴の熱分解によって電析が阻害されるのを防ぐために 100°C に維持した。通電量は電流効率 100% で膜厚が約 3  $\mu\text{m}$  となるように、10 C とした。電析浴は 150 rpm で攪拌した。また Lahiri らは、HCP-Ni の電析に、多少の

水分を含んだ電解浴が必要であると報告しているため、生産性を考慮し、大気下で行うこととした。

図 1 に電析物の表面 SEM 像を示す。5 mA cm<sup>-2</sup> で電析した試料 (図 1 (a)) の表面は凹凸が激しく、多数の空隙が見られた。10 mA cm<sup>-2</sup> (図 1 (b)) で電析した試料では凹凸がより激しくなっていた。20 mA cm<sup>-2</sup> と 50 mA cm<sup>-2</sup> で電析した 2 つの試料 (図 1(c),(d)) では、基板の研磨傷が見てとれることから、電析物があまり付着していないと考えられる。

今回の電析条件では浴の粘性が高い、Ni 濃度が小さいなどの原因から、電流密度 5 mA cm<sup>-2</sup> の電析条件でも拡散限界となる電流密度を超えており、このような表面性状の悪い膜になったと考えられる。さらに電流密度を大きくした 20 mA cm<sup>-2</sup> や 50 mA cm<sup>-2</sup> で電析した試料は粉体となって分散析出し、洗浄時に流れてしまったと考えられる。

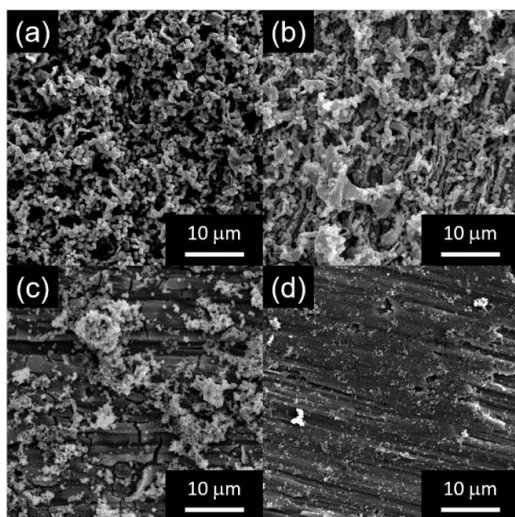


図 1 電流密度を制御して定電流電析した試料の表面 SEM 像  
(a) 5 mA cm<sup>-2</sup>, (b) 10 mA cm<sup>-2</sup>, (c) 20 mA cm<sup>-2</sup>, (d) 50 mA cm<sup>-2</sup>

図 2 に電析した試料の XRD パターンおよび Ti, HCP-Ni, FCC-Ni のリファレンスパターンを示す。5 mA cm<sup>-2</sup> で電析した試料からは基板に用いた Ti の他に、Ni 由来と考えられるピークが観察された。44.2° のピークは FCC-Ni(111) または HCP-Ni(011) と考えられる。HCP-Ni に由来するピークは他になく、51.5° に FCC-Ni(200) とみられるピークが観察されたことから、この試料は FCC-Ni であると判断した。また、その他の電流密度で得られた試料については 44.2° 付近のピークがわずかに観察されたものの、その結晶構造を判断することはできなかった。表面 SEM 像で確認できたように、基板に付着していた Ni の量が少なかったため、試料からの回折強度が十分に得られなかったと考えられる。

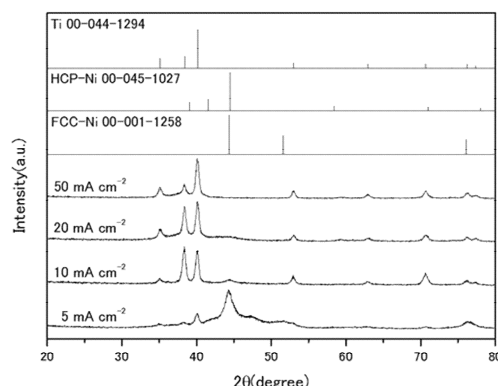


図 2 電流密度を制御して定電流電析した試料の XRD パターン

#### 4 - 2 . 浴温と電析 Ni の表面性状および結晶構造の関係

浴の粘性の影響を検討するため、浴温を 100°C から 180°C の範囲で制御して、空気雰囲気での定電流電析を行った。

図 3 に電析物の表面 SEM 像を示す。100°C, 120°C で電析した試料 (図 3 (a), (b)) は、空隙の多いスポンジ状の電析膜となっていた。140°C, 160°C で電析した試料 (図 3 (c), (d)) は比較的サイズの大きい球状の結晶粒が緻密に詰まっており、空隙は確認できなかった。また、180°C で電析した試料 (図 3 (e)) は結晶粒が微細化していた。

100°C, 120°C では電解浴が拡散限界条件に達しており、140°C, 160°C で拡散限界条件から脱したために、試料の表面性状がより平滑になったと考えられる。180°C で電析した試料については、浴の熱分解により発生した不純物が電析を阻害し、表面性状が悪くなった可能性が考えられる。

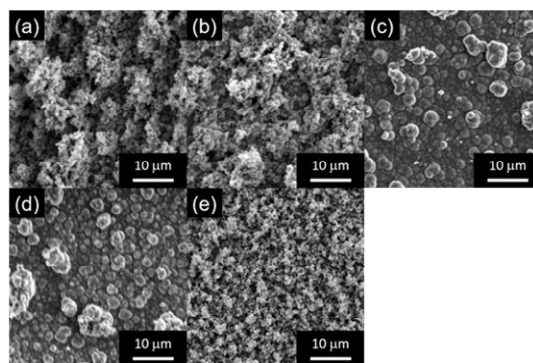


図 3 浴温を制御して定電流電析した試料の表面 SEM 像  
(a) 100°C, (b) 120°C, (c) 140°C, (d) 160°C, (e) 180°C

100°C から 160°C で電析した試料は浴温が高くなるにつれて表面積の変化が小さくなる傾向にあり、これは前項で電位から推察した表面積の変化に一致する。ところが 180°C で電析した試料の表面積は 160°C で電析した試料の表面積よりも大きかった。

180°C で電析した際は浴の熱分解により発生した不純物が混入し、電解浴の抵抗が大きくなったために電位が想定より卑側の値となったのではないかと考えられる。

図 4 に電析した試料の XRD パターンおよび Cu, HCP-Ni, FCC-Ni のリファレンスパターンを示す。すべての試料から 43.3°, 50.4° に基板である Cu のピークが観察された。180°C で電析した試料からは 44.4°, 51.7° にピークが確認できたため、この試料は FCC-Ni であると判断した。また、100°C, 120°C で電析した試料にも同じ様に FCC-Ni のピークが確認できたが、180°C で電析したものに比べてブロードなピークであった。140°C で電析した試料では、基板である Cu の他に 44.2° にブロードなピークが観察された。これは FCC-Ni(111) または HCP-Ni(011) だと考えられるが、その結晶構造を判断することはできなかった。160°C で電析した試料では、基板である Cu の他に 41.8°, 44.3° にピークが観察された。後者は FCC-Ni(111) または HCP-Ni(011) だと考えられる。前者はピークのところから HCP-Ni(002) であることが期待できるが、回折強度が小さかったことと、それ以外の HCP-Ni 特有のピークが観察できなかったことから、結晶構造を断定するには至らなかった。

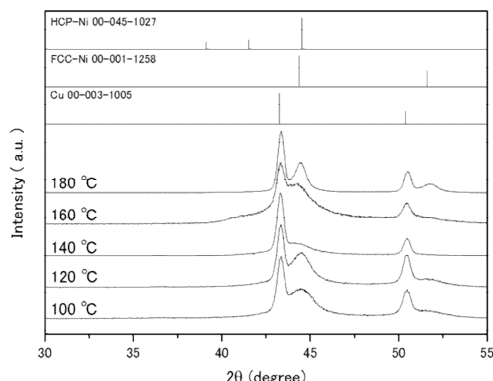


図 4 浴温を制御して定電流電析した試料の XRD パターン

#### 4 - 3 . カソード電位と電析 Ni の表面性状および結晶構造の関係

浴温を 160°C に固定し、カソード電位を -250 ~ -2000 mV vs. Ni Wire の範囲で制御して、空気雰囲気での定電位電析を行った。

図 5 に各試料の表面 SEM 像を示す。-900 mV vs. Ni Wire 以下の電位で電析した試料は洗浄時に膜の表面が少しはがれてしまった。特に -2000 mV vs. Ni Wire で電析した試料については膜の損失が大きかった。図に示した表面 SEM 像は膜が剥がれていなかった部分を観察したものである。-250 mV vs. Ni Wire で電析した試料は電析中の電流密度が小さかったため、比較的平滑な膜となった。その他の電位で電析した試料についてはどれも

細かい結晶粒が樹枝状に成長しており、多数の空隙が観察された。電位がより卑であるほど、結晶粒は小さくなっていった。

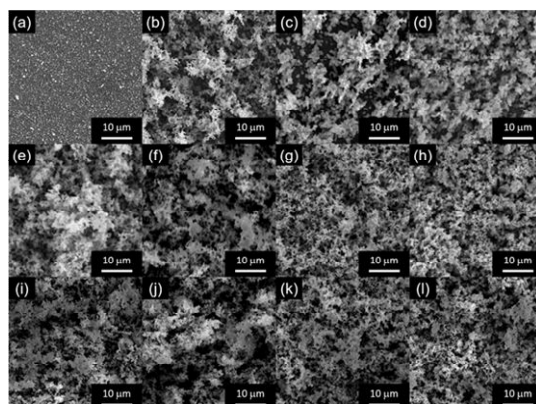


図 5 空気雰囲気中で定電位電析した試料の表面 SEM 像。カソード電位はそれぞれ次の通り。単位は mV vs. Ni Wire

(a) -250, (b) -500, (c) -600, (d) -700, (e) -800, (f) -850, (g) -900, (h) -950, (i) -1200, (j) -1500, (k) -1750, (l) -2000

図 6 に電析した試料の XRD パターンおよび Cu, HCP-Ni, FCC-Ni のリファレンスパターンを示す。すべての試料について、43.3°, 50.4° に基板である Cu のピークが観察された。また、44.3° 付近のピークはどれも、FCC-Ni(111) または HCP-Ni(011) だと考えられる。-900, -950, -1750, -2000 mV vs. Ni Wire で電析した試料は洗浄時の膜の損失が激しかったため十分な回折強度を得ることができず、その結晶構造を判断することはできなかった。その他の試料からは 51.7° 付近に FCC-Ni(200) のピークが観察されたため、FCC-Ni ができていると考えられる。

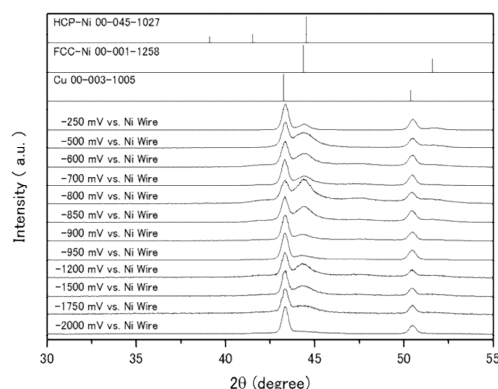


図 6 空気雰囲気中で定電位電析した試料の XRD パターン

#### 4 - 4 . Ar 雰囲気での Ni 電析

空気雰囲気から Ar 雰囲気中に条件を変更して電析を行うこととした。

実験条件の変更点は、電析中の電解浴の Ni 濃度を一定に保つために、アノードに用いる金属板を Ti 板から Ni 板に変えたこと

である。カソードには Ti 板を用いた。電解浴には  $\text{NiCl}_2$ -5.4 mol% の EMIC- $\text{NiCl}_2$  を用い、温度を  $160^\circ\text{C}$  に保持しながら、2 極間電圧を 3.0 V として Ar 雰囲気での定電圧電析を行った。電析時間は 7200 s で、攪拌速度は 150 rpm とした。

実験で得られた電析物は非常に密着性が悪く、また、表面性状も悪かった。基板を被覆するのに用いた PTFE テープの上にも電析物が付着していたため、基板および PTFE テープ上から電析物をそぎ落とし、基板とは別に保存した。そのため、XRD 測定はガラス板の上に粉末状になった電析物を載せて行った。

図 7 に試料の XRD パターンおよび HCP-Ni, FCC-Ni のリファレンスパターンを示す。試料からは  $39.4^\circ$ ,  $41.8^\circ$ ,  $44.7^\circ$  および  $51.5^\circ$  にピークが観察された。 $44.7^\circ$  のピークは FCC-Ni(111) または HCP-Ni(011) からの回折によるものと考えられる。また、 $39.4^\circ$ ,  $41.8^\circ$  および  $51.5^\circ$  のピークはそれぞれ HCP-Ni(010), HCP-Ni(002) および FCC-Ni(200) からの回折によるものと考えられる。以上から、Ar 雰囲気での定電圧電析により得られたこの試料は、HCP-Ni と FCC-Ni をともに含んでいると判断した。

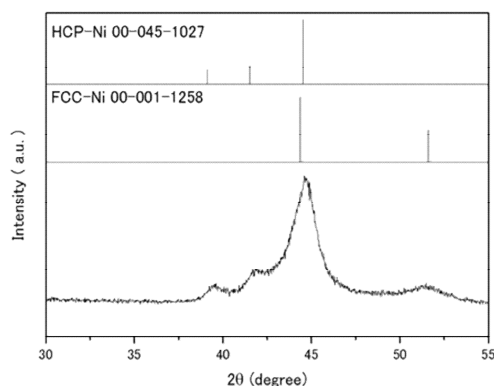


図 7 Ar 雰囲気での定電圧電析から得た試料の XRD パターン

#### 4 - 5 . 定電位電析

カソード電位によって HCP と FCC の結晶構造を制御可能か調べるために、カソード電位を -1500, -2000, -2500 mV vs. Ni Wire に制御して 3 電極系での定電位電解を行った。カソードには Ti 板を、アノードには Ni 板を、また、参照極には  $\phi$  0.5 mm の Ni Wire を用いた。電解浴には  $\text{NiCl}_2$ -5.4 mol% の EMIC- $\text{NiCl}_2$  を用い、温度を  $160^\circ\text{C}$  に保持しながら実験を行った。電析時間は 1800 s とした。攪拌速度は 150 rpm とした。

実験で得られた電析物は非常に密着性が悪く、また、表面性状も悪かった。基板の被覆に用いた PTFE テープの上にも電析物が付着していたため、基板および PTFE テープから電析物をそぎ落とし、基板とは別に保存

した。そのため、XRD 測定はガラス板の上に粉末状になった電析物を載せて行った。

図 8 に電析後基板および PTFE テープ上から回収した試料の XRD パターンおよび HCP-Ni, FCC-Ni のリファレンスパターンを示す。すべての試料で  $44.4^\circ$  と  $51.5^\circ$  にピークが観察され、前者は FCC-Ni(111) または HCP-Ni(011) の、後者は FCC-Ni(200) のピークであると考えられる。また、-2000 mV vs. Ni Wire および -2500 mV vs. Ni Wire で電析した試料には  $39.8^\circ$  に、-1500 mV vs. Ni Wire で電析した試料には  $40.0^\circ$  にピークが観察された。これらは HCP-Ni(010) からの回折と考えられるが、リファレンスパターン ( $39.1^\circ$ ) と比べてやや高角度側にシフトしている。このずれを HCP-Ni(010) 面の面間隔 (a 軸方向の面間隔) にあおすと、試料の面間隔はリファレンスと比べておよそ 0.04  $\square$  小さい値である。さらに、 $44.4^\circ$  のピークを HCP-Ni(011) 面からの回折として、六方晶の c 軸方向の面間隔を計算すると、試料の面間隔はリファレンスと比べておよそ 0.30  $\square$  から 0.41  $\square$  大きい値である。すなわち得られた HCP-Ni の結晶構造は c 軸方向に広がり、a 軸方向に縮んでいると考えられる。

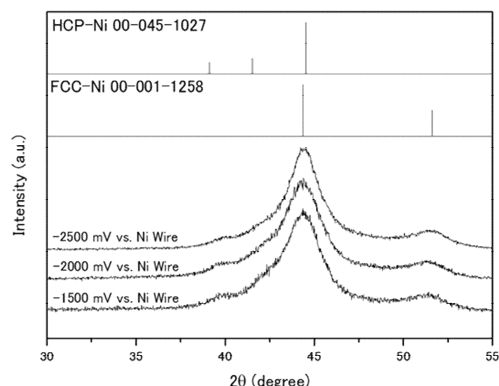


図 8 Ar 雰囲気での定電位電析した試料の XRD パターン

#### 4 - 6 . 電析条件と Ni の結晶構造の関係

表 1 に、代表的な電析条件で得られた Ni の結晶構造を示す。すべての実験で共通して、アノードには Ni を用いており、電解浴の攪拌速度は 150 rpm としている。また、定電位電析に用いた参照極 (RE) はすべて Ni Wire である。表 1 から電析条件が Ni の結晶構造に与える影響を検討すると、まず電析雰囲気が影響している可能性が考えられる。空気雰囲気で行った実験ではすべて FCC-Ni が析出し、Ar 雰囲気で行った実験ではすべて FCC-Ni と HCP-Ni の混相が析出した。空気雰囲気に含まれる何らかの物質が HCP-Ni の形成を阻害している可能性が示唆された。同様に、Ni 濃度の影響も考えられる。Ni 濃度は HCP-Ni が得られた実験についてはすべて 5.4 mol% であり、HCP-Ni の得られな

かった実験では 10.8 mol% 以上としていた。ゆえに Ni 濃度が 5.4 mol% 以下であることが HCP-Ni の電析に必要な条件である可能性がある。また、HCP-Ni が得られた条件は

測定した電流密度も高かったことから、電流密度と Ti カソードの組み合わせが重要である可能性もあり、系統的な検討が今後の課題である。

表 1. 電析条件と析出した Ni の結晶構造

Ni 濃度 (mol%)	浴温 (°C)	電流密度 (mA cm <sup>-2</sup> )	カソード電位 (mV vs.RE)	2 極間電圧 (V)	カソード	雰囲気	結晶構造
10.8	100	5.0 – 50.0	-	-	Ti	大気	FCC
32.4	100 – 180	1.0	-	-	Cu	大気	FCC
32.4	160	-	-250 – -2000	-	Cu	大気	FCC
5.4	160	-	-	3.000	Ti	Ar	FCC + HCP
5.4	160	-	-1500 – -2500	-	Ti	Ar	FCC + HCP

#### まとめ

本研究では、EMIC-NiCl<sub>2</sub> 浴を用いて、磁性多層膜に応用可能な六方晶 Ni (HCP-Ni) 膜を得るために、得られる Ni 膜の結晶構造に電析条件がおよぼす影響について検討した。得られた知見は以下の通りである。

空気雰囲気、EMIC-NiCl<sub>2</sub> 電解浴を用いて Ni 電析を行った。Ni の拡散律速とならないように、低電流密度、高浴温などの条件で検討を行ったが、得られた膜は FCC-Ni であり、膜の表面性状は良くなかった。

Ar 雰囲気、浴温 160°C、Ni 濃度 NiCl<sub>2</sub>-5.4 mol% の EMIC-NiCl<sub>2</sub> 電解浴を用いて 2 極間電圧 3.0 V で定電圧電析を行ったところ、Ti 基板上に HCP-Ni と FCC-Ni の混相を電析できることがわかった。さらにカソード電位を -1500, -2000, -2500 mV vs. Ni Wire にして定電位電析を行ったところ、すべての試料から HCP-Ni および FCC-Ni の XRD パターンが観察された。カソード電位がこの範囲のとき、HCP 構造、FCC 構造の 2 つの結晶構造を持つ Ni が混ざった電析膜が得られることが分かった。

空気雰囲気においては、同様の条件でも HCP-Ni が得られなかったことから、電析の雰囲気が得られる Ni の結晶構造に影響をおよぼすといえる。空気雰囲気での電析よりも Ar 雰囲気での電析の方が HCP-Ni の電析に有利であると考えられる。

これまで報告されている HCP-Ni の電析では、対極に Ni 板を用いていないため、電析中に電解浴の Ni 濃度が徐々に減少してしまうという課題がある。本研究では対極に Ni 板を用いることで電析中の電解浴の Ni 濃度を一定に保ちながら電析を行った。対極に Ni を用いた場合でも HCP-Ni を得ることに成功した。電解浴の Ni 濃度の経時変化が HCP-Ni の析出に貢献していたとは考えにくく、浴組成の変化しない、安定な条件でも HCP-Ni を電析できることが分かった。

以上のように、本研究では、単一の EMIC-NiCl<sub>2</sub> 電解浴から HCP-Ni と FCC-Ni

の混相を電析できることが確認できた。今後 HCP-Ni と FCC-Ni をそれぞれ同一の電解浴から単層で電析する方法を発見できれば、非平衡金属相析出を利用した新規磁性多層膜作製法の確立が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

平藤 哲司, ”非水溶媒を用いる電気めっき” 日本金属学会 第 162 回講演大会、千葉工业大学新習志野キャンパス、2018.3.20, 基調講演。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

平藤 哲司 (Hirato, Tetsuji)  
京都大学・エネルギー科学研究科・教授  
研究者番号: 70208833

##### (2) 研究分担者

三宅 正男 (MIYAKE, Masao)  
京都大学・エネルギー科学研究科・准教授  
研究者番号: 60361648

池之上 卓己 (IKENOUE, Takumi)  
京都大学・エネルギー科学研究科・助教  
研究者番号: 00633538

##### (3) 連携研究者

なし

##### (4) 研究協力者

春田 優貴 (HARUTA, Yuki)  
京都大学・エネルギー科学研究科・院生