

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
研究期間：2006～2008
課題番号：18560699
研究課題名(和文) アモルファス・ナノ2相変調構造を有する無電解コバルト系合金膜の創製と応用
研究課題名(英文) Preparation of electrolessly deposited cobalt alloy films with amorphous - nano modulated structures
研究代表者 松田 均 (Hitoshi Matsuda) 兵庫県立大学大学院工学研究科 教授
研究者番号：60118015

研究成果の概要：

物質は、原子が規則正しく配列する「結晶質」と配列がランダムな「アモルファス」に分類できる。無電解めっき法で作製条件によって、アモルファスから結晶質まで種々の膜を形成可能である。この研究では、1枚の膜の中で、結晶がアモルファスから結晶質へ少しずつ変化する構造傾斜膜 1枚の膜の中でアモルファスと結晶質が幾何学的に配列した2相変調構造膜の作製に成功した。また、その構造観察や磁気特性解析を行い、実用化の基礎資料を提示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	500,000	150,000	650,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	300,000	3,100,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：無電解めっき、アモルファス、ナノ結晶、変調構造

1. 研究開始当初の背景

無電解めっき法は電極なしで膜形成が可能で実用的に広く利用されている。この方法で作製されたコバルト膜は、磁性媒体作製手段として注目されていた。特に、コバルト膜は、作製条件によって、アモルファスから結晶質まで種々の膜を形成可能であることが明らかにされていた。また、その作製条件、結晶構造、膜の物性については、研究代表者らによって系統的に検討されていた。一方、磁気センサーなどへの、電気化学析出膜の応用が期待されており、特にナノ結晶膜

の適用が注目されていた。

2. 研究の目的

この研究は、アモルファスから、結晶質にいたるナノ結晶領域における新規膜の開発および、それらの結晶構造・物性の制御を系統的に進めることを目的とした。

本申請研究では、無電解コバルト膜中に形成された、変調構造(アモルファス相とナノ結晶相が2相分離)の形成機構の解明、および、同膜の特徴を生かした磁性媒体への適用の可能性を探ることの2点を目的とする。

3. 研究の方法

ここでは、本申請と研究計画・方法・費用との関連を述べる。

めっき膜形成過程で起こることを予想している変調構造の形成機構解明のポイントは、比較的低温の成膜温度(70 - 80)においてこれまで予想し得なかった固相反応が起こることを証明することである。この点を明らかにするためには、高分解能TEMによる結晶構造解析が極めて重要である。18年度の設備備品は、試料作製用装置に充当する。また、膜中の水素の濃度、存在状態を明らかにする必要がある。消耗品費としては、水素の熱放射スペクトルを測定するための水素(および元素分析)用高周波グロー放電発光分析用の液体窒素およびTEM観察用消耗品が主だったものとなる。また、微量元素の影響を調べるため、高純度のめっき膜を得る必要がある。そこで一般的には複雑であるめっき浴組成を単純化し、金属塩、還元剤とpH調整剤のみとして、Co-P系めっき浴を新しく開発した。このめっき浴から得られた膜についてリン含有量を変化させたり、金属塩を添加するなどしてめっき膜の変化を観察した。

4. 研究成果

電気化学的成膜法の中で無電解めっきを用いて、傾斜構造・機能膜を作製することを目的としている。ここでは、Co中にメタロイドのPまたはBを添加した合金膜を検討対象とした。また、その膜厚方向の組成分布や結晶成長と磁気特性との関連性を明らかにし、電気化学的成膜による膜成長様式を明らかにした。

4.1 アモルファス - ナノ二相分離変調構造

まず、無電解Co-Pめっきの析出膜のコントロール因子である溶液組成や浴温、浴のpH、攪拌条件のうち、浴のpHおよび攪拌強度をコントロールし、界面での諸反応すなわち析出プロセスに変化を与え、析出膜の結晶構造をコントロールした。この特徴を利用して、これまで、無電解Co-P合金めっき膜作製時のpHを連続的に変化させるし、傾斜材料における物性および構造傾斜の傾斜度をコントロールし、最終的に、膜全体を二層分離変調構造から成る膜の形成条件を見出した。と同時に、新規物質といえるアモルファス - ナノ結晶二相分離構造の磁気的性質を明らかにした。まずことにより、アモルファス - ナノ傾斜構造膜を作製した。ここでは、成膜因子を系統的に整理、浴のpHや攪拌強度を個別に変化させることによって、膜厚方

向にP含有率が10at%と一定であるにもかかわらず、断面TEM像から基板側では柱状の結晶質、表面側ではアモルファスの傾斜構造膜を形成した。ここでは、この2つの因子を形動的に連動させることにより、浴攪拌の回転数を0~100rpmの範囲で検討した結果、攪拌速度0rpmではアモルファス、100rpmでは柱状の結晶質が単相膜として得られた。

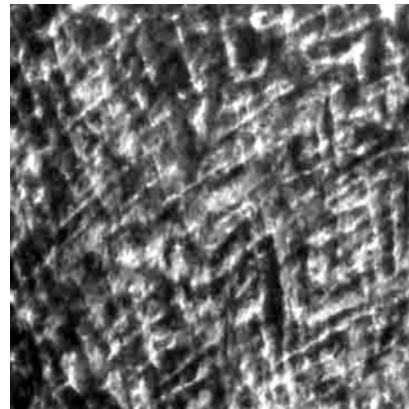


図1. 無電解Co-Pめっき膜の断面TEM

さらに、アモルファス - ナノ二相分離変調構造が見出される最適条件を探り、その条件下で作製した場合、膜全体を二層分離変調構造から成る膜の形成に成功した(図1)。同膜の断面TEM観察を行った結果、膜厚方向に、周期性の若干の乱れは見られるものの、膜厚が30μm以上でも、膜全体が、アモルファス - ナノ二相分離変調構造の単層膜から成っていることが明らかとなった。同変調構造膜は、軟質磁性と硬質磁性の二つの成分(図2の両錐体の組織が硬質磁性成分)から構成されており、この特徴ある特性を磁気センサー等への応用を模索している。

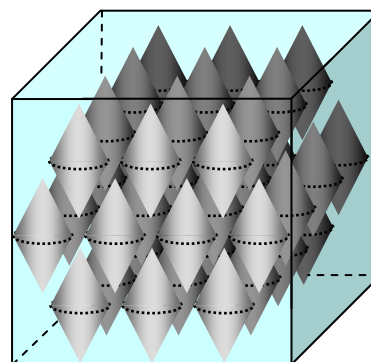


図2. 変調構造模式図(3次元)

一方、金属学的には非平衡状態にあると考えられ、アモルファス相、アモルファス-結晶質から構成されるナノレベルの変調構造など、バルク金属では見られない興味ある構造を示すことを既に明らかにした。これらの成因について、これまで、金属元素以外では、PやBなどのメタロイドの影響が議論されてきた。しかし、未解明な点が多い。ここでは、これまであまり注目されることのなかった膜中の微量元素、特に炭素や水素が膜構造に与える影響について検討することを主題とした。まず、微量元素の影響を調べるため、高純度のめっき膜を得る必要がある。そこで一般的には複雑であるめっき浴組成を単純化し、金属塩、還元剤とpH調整剤のみとして、Co-P系めっき浴を新しく開発した。このめっき浴から得られた膜についてリン含有量を変化させたり、金属塩を添加するなどしてめっき膜の変化を観察した。次に開発しためっき浴にギ酸を添加した際、構造に大きな変化が見られたことから、炭素に注目し、研究を進めた。ここではより純粋な系で考えるために電析コバルトにギ酸を添加していくことで、炭素がめっき膜に与える影響について検討した。

4・2 新規相 cubic ϵ -Co ナノ結晶

一方、PとならばメタロイドのBについて検討した結果、電気化学的に形成したCoめっき膜中に、室温で安定な立方晶Coがバルク状で存在することを、X線回折、TEMによって明らかにした。同相は、限定された析出条件で形成され、150の加熱によって消滅する。水素含有率測定や水素放出スペクトルから、同相は、通常のCo膜の10倍の水素を含有し、水素を過飽和に含有する固溶体である可能性が高い。

一般に、Coは低温型の六方最稠密格子(hcp)と高温型の面心立方晶(fcc)の2つの結晶型をもつ。また、高温高水素圧条件下においても、この2種類以外の結晶型はみられない。一般的なCoの精製過程は、硫酸コバルトの電解法やコバルトカルボニルの熱分解法がとられる。P. D. Dmitryらは、コバルトカルボニルの二量体である $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を熱分解することによって得られた微粉末状生成物が、計算から求めた立方晶Co(以下Co)に同定できると報告した。これに先立って、S. E. Colleyらは、室温でfcc相に変態する準安定Co相を見出している。しかし、いずれの場合も、安定なバルク状態での試料が得られず、同相の物性については未解明な点が多い。

ここでは、上記の実験方法以外に昇温時のガス、特に水素の放出を測定するため、昇温脱離ガス分析装置(TDS)を用いた。構造は、TRDおよびTEMを駆使した。

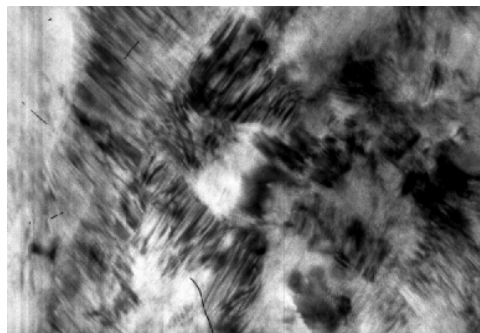


図3. Co-B膜のTEM像

XRDおよびTEM解析により、DMABを還元剤とするめっき浴から未知の相を含むめっき膜が得られ、同相を準安定相であるcubic ϵ -Coであると同定した。この ϵ -Coは水素と関連性が強いと予想されたことから、無電解および電析めっき膜中の水素の分析を行い、めっき膜が多量の水素を含み、また、水素が構造に影響を与えていることを明らかにした。また、cubic ϵ -Co相を含む膜は、軟質磁性と硬質磁性の中間的な磁気特性(半硬質磁性)を示すため、新しい磁性材料としての応用が期待できる。

4・3 研究結果の総括

軟質・硬質磁性成分が規則的に配列したアモルファス-ナノ二相分離変調構造(Co-P系)ならびに軟質と硬質の中間的な特性をもつ新規cubic ϵ -Co膜の形成方法を確立し、特徴ある結晶構造と磁気特性を明らかにした。

これら特徴ある特性をもった膜を磁気センサー等の応用することを目的にして、単結晶Si上に析出させた初期析出構造および内部応力について詳細に検討中である。また、結晶構造におよぼす膜中の水素原子の影響についても継続的に検討中である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

S. Yae, T. Hirano, T. Matsuda, N. Fukumuro, and H. Matsuda, Metal nanorod production in silicon matrix by electroless process, Appl. Surf. Sci., 255(8), 4670-4672 (2009)

(査読有)

伊藤潔, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 平滑アルミナ基板と無電解純Niめっき膜の密着性と内部応力との関係, エレクトロニクス実装学会誌, 12(2), 130-136 (2009) (査読有)

S. Yae, M. Tashiro, T. Hirano, M. Abe, N. Fukumuro, and H. Matsuda, High Catalytic Activity of Palladium for Metal Enhanced Hydrofluoric Acid Etching of Silicon, *ECS Trans.*, 16(3), 285-289 (2008) (査読有)

Shinji Yae, Makoto Abe, Naoki Fukumuro, Hitoshi Matsuda, Palladium Enhanced Etching of n-type Silicon in Hydrofluoric Acid Solution, *Electrochemistry*, 72(2), 144-146 (2008). (査読有)

S. Yae, N. Nasu, K. Matsumoto, T. Hagihara, N. Fukumuro, H. Matsuda, Nucleation behavior in electroless displacement deposition of metals on silicon from hydrofluoric acid solutions, *Electrochim. Acta*, 53, pp. 35-41, 2007. (査読有)

S. Yae, M. Abe, T. Kawagishi, K. Suzuki, N. Fukumuro, H. Matsuda, Structure of Porous Si Formed by Metal-Particle (Pt, Pd) Enhanced HF Etching, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 32, pp. 445-448, 2007. (査読有)

N. Fukumuro, M. Yamazaki, K. Ito, H. Ishihara, S. Kakunai, S. Yae, H. Matsuda, In Situ Measurement of Internal Stress in Electrolessly Deposited Copper Film by Television Holographic Interferometry, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10, pp. E14-E15, 2007. (査読有)

N. Fukumuro, J. Nishiyama, K. Shigeta, Y. Morimoto, H. Takagami, S. Yae, H. Matsuda, Co-P multilayer film electrodeposited under DC electrolysis, *Electrochem. Comm.*, 9, pp. 1185-1188, 2007. (査読有)

S. Yae, T. Kobayashi, M. Abe, N. Nasu, N. Fukumuro, S. Ogawa, N. Yoshida, S. Nonomura, Y. Nakato, H. Matsuda, Solar to chemical conversion using metal nanoparticle modified microcrystalline silicon thin film photoelectrode, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (査読有), 91, pp. 224-229, 2007.

[学会発表](計 12 件)

電解 Ni めっき膜中の水素の挙動, 田中裕三, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, 電気化学会第 76 回大会講演要旨集, p. 477(2009)

N. Fukumuro, S. Yae and H. Matsuda,

Microstructural Investigation of Modulated Structure in Electrolessly Deposited Co-P Films, IUMRS International Conference in Asia 2008, DDP-3 pp.233.

M. Kawai, T. Matsuda, N. Fukumuro, S. Yae and H. Matsuda, Influence of Displacement Reaction on Electrodeposition of Noble Metal Particles on Silicon, IUMRS International Conference in Asia 2008, DDP-4 pp. 233.

中山彰, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, 電解法により作製した Co めっき膜の微細構造に及ぼす水素の影響, 第 10 回関西表面技術フォーラム要旨集, p. 1-2 (2008)

丸尾寿明, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, 電解 Fe 系めっき膜の構造と水素の存在状態の検討, 第 10 回関西表面技術フォーラム要旨集, p. 3 (2008)

田中裕三, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, 電解 Ni めっきにおける水素の挙動, 第 10 回関西表面技術フォーラム要旨集, p. 51 (2008)

小佐々寛, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 中央大理工研 深井有, Co-P めっき膜の構造と水素の存在状態の検討, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会講演概要, p. 450 (2008)

丸尾寿明, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 中央大理工研 深井有, 電解 Fe 系めっき膜の構造と水素の存在状態の検討, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会講演概要, p. 451 (2008)

中山彰, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 中央大理工研 深井有, 電解法により作製した Co めっき膜の微細構造に及ぼす水素の影響, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会講演概要, p. 451 (2008)

平野達也, 松田貴士, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 無電解プロセスによるシリコン微細孔の作製と金属充填, 表面技術協会第 118 回講演大会講演要旨集, p. 83 (2008)

松田貴士, 高見晃司, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 単結晶 Si 上への金属微粒子の無電解置換析出 ~Ar プラズマエッチングによる粒子数密度変化~, 表面技術協会第 118 回講演大会講演要旨集, p. 90 (2008)

福室直樹, 伊藤 潔, 高木将裕, 格内敏, 八重真治, 松田均, TV ホログラフィー干渉法によるめっき初期析出過程の内部応力のその場測定, 表面技術協会第 118 回講演大会講演要旨集, p. 104 (2008)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

松田 均 (MATSUDA HITOSHI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60118015

(2)研究分担者

八重 真治 (YAE SHINJI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00239716

(3) 研究分担者

福室 直樹 (FUKUMURO NAOKI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：10347528