

信州大学審査学位論文

めっき法による
ナノ多層膜に関する研究

2014年3月

高根 直人

目次

第1章 序 論	1
1.1 研究の背景—めっきについて—.....	2
1.1.1 めっきという語について.....	2
1.1.2 電気めっき技術の概要.....	2
1.1.3 めっきの応用.....	3
1.2 めっき法による多層膜の作製と多層膜の機能.....	4
1.2.1 電析の電気化学.....	4
1.2.2 1浴法による多層膜の電析.....	10
1.2.3 多層膜の機能と用途.....	12
1.3 研究の目的と本論文の構成.....	14
第2章 電気量制御装置の開発	17
2.1 緒言.....	18
2.2 設計と作製.....	19
2.2.1 装置の仕様.....	19
2.2.2 電気量制御方法.....	20
2.2.3 装置の構成.....	23
2.3 評価方法.....	24
2.4 試作装置の評価結果.....	25
2.5 考察.....	26
2.6 結言.....	28
第3章 電気量制御による多層膜電析量の安定化	29
3.1 緒言.....	30
3.2 実験方法.....	30
3.3 実験結果.....	34
3.4 考察.....	36
3.4.1 試料取り出し時のタイムラグ.....	36
3.4.2 成膜面積のばらつきの影響.....	37
3.4.3 電流効率.....	38
3.5 結言.....	39

目次

第 4 章 電解電流計測・解析システムの開発と多層膜電析への応用	41
4.1 緒言	42
4.2 実験方法	42
4.2.1 多層膜の作製.....	42
4.2.2 電解電流計測システムの概要.....	44
4.2.3 電解電流解析システムの概要と解析法.....	45
4.3 実験結果	46
4.4 考察	50
4.5 結言	53
第 5 章 電気量制御による多層構造の改善	55
5.1 緒言	56
5.2 実験方法	56
5.3 実験結果と考察	58
5.4 結言	60
第 6 章 電析 Co/Cu 多層膜の結晶構造	61
6.1 緒言	62
6.2 実験方法	62
6.3 実験結果と考察	64
6.4 結言	67
第 7 章 電析 Co/Cu 多層膜の内部構造と保磁力	69
7.1 緒言	70
7.2 実験方法	71
7.3 実験結果と考察	72
7.3.1 断面観察	72
7.3.2 VSM 測定.....	74
7.3.3 保磁力増加のメカニズム.....	76
7.4 結言	78
第 8 章 電析 Co/Cu 多層膜の磁性の層厚依存性	79
8.1 緒言	80
8.2 実験方法	80

目次

8.3 実験結果と考察	81
8.3.1 磁化曲線	81
8.3.2 保磁力	81
8.3.3 飽和磁化	83
8.3.4 角型比	86
8.3.5 面直磁化	87
8.4 結言	88
第9章 総括	91
9.1 本研究で得られた成果.....	92
9.2 今後の展望	94
参考文献	97
研究業績	103
謝 辞	105

※両面印刷時に章扉が奇数ページとなるように、章末に空白ページが入ることがある。

第1章 序 論

第1章 序 論

1.1 研究の背景—めっきについて—

1.1.1 めっきという語について

「めっき」という語は、品物の表面を主として金属の皮膜で被覆すること、あるいはその方法を用いたものを指す日本語である。漢字では「鍍金」または「滅金」と書き、古くは仏像などに見られる金箔貼付けや水銀アマルガムによる金属溶液塗布・乾燥などの手法が用いられてきた。めっきという語には本来は成膜手段を限定する意味は無く、例えば真空蒸着や金属溶射などの成膜法も、広義にはめっきという語の概念に含まれる。しかし近年では、単にめっきという場合には工業的に多く利用されている電気めっきおよび無電解めっきを指すことが多く、さらには電気めっきのことを単にめっきと呼ぶこともある。本論文でもこの流儀にならって、混乱をきたさない場合には特に明示せずに、電気めっきのことを単にめっきと呼ぶ。

1.1.2 電気めっき技術の概要

前項に述べた狭義のめっきは、電解液中の金属イオンを還元させて金属として析出させることで品物の表面に金属膜を成長させていく手法を指す。電気めっきの特徴は、外部の電源装置から電力を供給することで金属膜の還元析出を駆動することである。電気化学分野ではこのような金属の析出を電析あるいは電着と呼ぶ。工業技術の用語では、めっきに用いる電解液のことをめっき液と呼び、めっき液を入れる槽をめっき槽と呼ぶ。また、めっき液がめっき槽に入った状態、あるいはめっき液自体をめっき浴と呼ぶことも多い。電気めっきでは、めっき浴中に2種類の電極を入れて、一方が陽極、他方が陰極になるように電源装置を接続して電流を流す。これにより、めっき液中の金属イオンが陰極上で電子を受け取って還元し、陰極表面に金属として析出していく。これが電気めっきである。電気めっきはこのような方法で成膜を行うため、導電性のある表面にしか施すことができない。電気めっきに用いられるめっき液は、一部の研究的事例を除けば、実用性の観点から水溶液が使われている。このため、一般にめっき皮膜として利用できる金属種は、少なくとも水溶液から電析できるものに限られ、その数は純金属としては20種類あまりに限られる

第 1 章

[1] [2]。水溶液中の金属イオンの還元反応は、溶媒である水の還元反応と競合するため、イオン化傾向が大きい、すなわち卑な Mg や Ti などは水溶液から電析させることはできない。またイオン化傾向が小さい、すなわち貴な Au や Pt などのイオンは水溶液中で不安定なため、安定しためっき液を作製するためにはシアン錯体イオンなどを用いる必要がある。さらに成膜技術として実用するためには析出する金属の膜としての均一性なども要求されるため、今日、工業的に一般利用が可能な基本的なめっきの種類はそれほど多くはない。

例えば本論文の執筆時点で JIS 規格に定められる電気めっきの種類は 11 種類にとどまる

[3]。工業的に利用されているめっき液は、公知の基本組成に基づいて調製されたものが大半である。例えば我が国の国家試験である技能検定では、めっき職種(電気めっき作業)の実技試験に Ni めっき作業、Cr めっき作業、Zn めっき作業が採用されているが、いずれも一般に広く利用されているめっき浴を使って適切な作業を行う能力を問うものであり、この際に使用される Ni めっき浴と Cr めっき浴は、それぞれに開発者の名前を冠したワット (Watt)浴とサージェント(Sargent)浴という呼称が定着しているものである。このことからわかるように、めっきは既に開発された適切な条件を適用する場合に限り、安価に実施できる優れた金属皮膜作製技術として利用できるが、その反面、任意の組成の金属皮膜を作製できるわけではなく、様々な制約を受ける成膜手法であるという一面がある。

1.1.3 めっきの応用

産業応用上、めっきは材料表面に機能を付与する表面処理技術として利用されている。めっき皮膜に期待される物性はその用途によって異なるが、例えば、耐食性、導電性、磁性、耐摩耗性、摺動性、また意匠性などの要求がある。また、めっきを利用する製品は機械部品や電気・電子部品はもとより、建材、印刷マスク、工芸品などにも広がり、あらゆるものづくり分野に関連を持つといっても過言ではない。被めっき材の形状も多岐にわたり、例えば自動車用鋼板へのめっきや無制限長のワイヤ表面への連続めっき、また電子回路の微細配線へのめっきなども特に珍しい例ではない。このような応用の多様性は、金属皮膜作製法としてのめっきの工業的な優位性を示すものにほかならない。このような多様な応用先において、今日の工業技術の進展に伴ってさらに高い機能性を持つめっきが求められており、これに対応すべく様々なめっき技術の開発が行われている。その開発手法の方向性は、例えばめっき液に用いる添加剤の改善 [4]、あるいはめっき皮膜の合金組成制御 [5]やめっき液中に微粒子を懸濁させて共析させる複合めっき [6] [7]など、言わばめっき液の組成に注目した方向が一つの柱となっている。その一方で、電気めっきの特徴であ

第1章

る電力の供給に着目し、その供給波形を制御することでめっき皮膜の特性向上を目指す手法がある。電気めっきは電源装置から供給される電力で進行するため、電源波形によって皮膜の成長が影響を受ける。その結果、金属皮膜内部に電源波形に応じた内部構造が形成されて、膜の特性に変化が現れる。例えばパルスめっき [8]は、通常のめっきが直流電流で行われるのに対し、短い周期で電流の通電と遮断を繰り返すパルス状の電流を用いる方法であり、1970年代には検討が開始されている。めっき皮膜の平滑化・緻密化などに効果があり、また皮膜の結晶粒径制御の手法としても利用できることが知られている。本研究がターゲットとしているめっき法による多層膜の作製技術は、このような電力の供給を高度に制御することでめっき皮膜内部にナノレベルの人工多層構造を導入する手法である。多層膜は代表的なナノ材料であり、この多層構造に由来する機能性をめっき皮膜に付与する新技術として期待されている [9]。

1.2 めっき法による多層膜の作製と多層膜の機能

1.2.1 電析の電気化学

めっきで2種類の金属層からなる多層膜を作製するごく単純な方法としては、2種類のめっき浴で交互に成膜を行う2浴法があるが、単一のめっき浴に含まれる2種類の金属イオンの析出挙動の違いを利用すると単一のめっき浴から多層膜を作製することができる(1浴法)。2浴法では多層膜の積層数に対応する回数だけ成膜基板をめっき浴の間で移動させる必要があり、またこの際に成膜基板を外気に曝すため、一部の専用成膜装置 [10]などを除けば、必ずしも精密な多層構造の作製には適さない。1浴法ではこのような問題がないため、ナノレベルの精密な多層構造の作製には有利である。本研究はこの1浴法に関するものである。本節では1浴法による多層膜電析の原理について説明するが、まず導入として本項で電気化学的な見地から電析について説明し、次項で1浴法による多層膜電析について説明する。

図1-1は、電気化学実験で一般的に用いられる3電極型の電気化学セルの模式図であり、電析実験を念頭に描かれている。金属イオン(M^+)を含む電解液に、参照電極(RE)、作用電極(WE)、対極(CE)が浸漬され、これらの電極は基本的な電気化学装置であるポテンショスタットに接続されている。参照電極は電解液に対して一定の電位を示すように設計された電極であり、電気化学セルの電位の基準として用いる。参照電極にはさまざまな形式のものがあり、標準水素電極(Standard Hydrogen Electrode; SHE)と呼ばれる形式のものが参照電

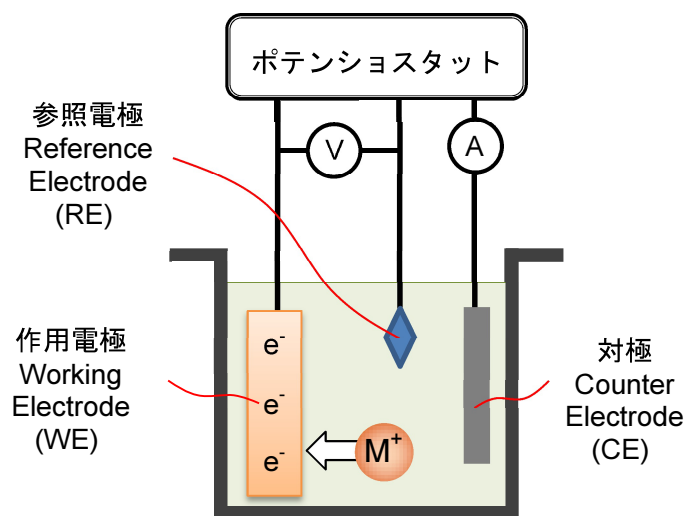


図 1-1 3 電極型電気化学セルの模式図。金属 M の電析実験の様子。

極の一次基準とされているが、実用性の観点から銀-塩化銀電極(通称; Ag/AgCl)や飽和カロメル電極(Saturated Calomel Electrode; SCE)と呼ばれる形式のものがよく用いられている。一般に参照電極は高インピーダンスな測定端子に接続して使用し、参照電極と電解液の間には電流を流さない。3 電極型の電気化学セルで注目するのは作用電極の表面で起こる酸化還元反応である。作用電極の電位(E)は参照電極を基準に定義され、単に電極電位という場合には作用電極の電位を指す。電解液中で何らかの物質と電極の間で電子(e^-)の授受が行われる酸化あるいは還元反応を電気化学反応と呼ぶ。また物質の化学変化自体に着目した語として、電気化学反応は電気分解または電解とも呼ばれる。作用電極の表面で電気化学反応が起こると、その電子の授受に対応した電流(I)が作用電極の表面と電解液との間に流れることになる。この電流は、電解によって流れる電流という意で電解電流とも呼ばれる。作用電極上の電気化学反応によって電解液中に流れる電流は、対極によって電解液から回収される。電解電流は、電極および導線の中では電子の移動によって流れるが、電解液中ではイオンの移動によって流れるという特徴があり、電極と電解液の界面で起こる電気化学反応により電気伝導を担う粒子の変換が行われる。図 1-1 で電解電流は、ポテンシオスタットを電源として作用電極、電解液および対極が直列に接続された分岐のない閉回路を流れるため、作用電極と対極の表面では常に電氣的に同量の電気化学反応が起こることになる。電気化学実験で 3 電極型の電気化学セルを用いる主要な目的は、対極の表面で起こる電気化学反応を無視して、作用電極の表面で起こる電気化学反応だけを測定する、あるいは制御することにある。ポテンシオスタットは作用電極の電位 E を一定に保つ装置で

第 1 章

あり、例えば電極電位 E を走査しながら電解電流 I を観察することで、作用電極表面で起こる電気化学反応の電流-電位特性を知ることができる。また、電解電流 I を一定にした場合の電極電位 E を測定するような操作も電気化学実験ではよく行われる。電気化学反応は電解液の組成を変化させるが、電解液の量を十分に多くしておけば、液の組成変化は無視できる。

作用電極表面で起こる金属イオン M^+ が関わる電気化学反応を考える。作用電極の電位がより負になると還元反応 $M^+ + e^- \rightarrow M$ が促進され、より正になると析出した金属 M が溶解する酸化反応 $M \rightarrow M^+ + e^-$ が促進される。これらの酸化と還元が平衡して電解電流が $I=0$ となる電極電位を、この酸化還元反応の平衡電位(E_{eq})という。電気化学反応は電極電位の平衡電位からのずれ $\eta = E - E_{eq}$ により駆動されるが、この η を過電圧という。作用電極上で金属 M の還元析出が進行しているときの電極電位は $E < E_{eq}$ なので、 $\eta = E - E_{eq} < 0$ である。平衡電位は反応物質の濃度や温度にも依存するが、特に反応物質の種類に強く依存する。各化学種の標準状態における平衡電位は標準電極電位(E^0)と呼ばれ、また金属の標準電極電位の大小関係はイオン化傾向という呼称で広く知られている。金属の標準電極電位は、卑な Li の $Li^+ + e^- = Li$ (-3.04 V) から貴な Au の $Au^3 + 3e^- = Au$ ($+1.52$ V) までの間で 4.56 V の広がりがある。実際の平衡電位は、酸化体の活量(a_{ox})と還元体の活量(a_{red})および絶対温度(T)によって、ネルンストの式

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (1.1)$$

で表されるように標準電極電位からシフトする。ここで R は気体定数、 n は電気化学反応に関与する電子数、 F はファラデー定数である。金属の酸化還元反応では還元体である金属固体の活量は $a_{red} = 1$ と見なせるため、例えば 2 価の金属イオン($n=2$)であれば、室温近傍の $T=300$ K 前後における式(1.1)による電位のシフトの量は、概ね $0.013 \times \ln(a_{ox})$ [V] 程度となる。このため、イオン化傾向の序列はどのような条件下でも保たれるわけではなく、標準電極電位の差が小さい金属の間では、条件によっては序列が逆転することもあり得る。しかし標準電極電位に大きな差がある金属の間ではイオン化傾向の序列が逆転することは稀である。ある金属の平衡電位は、条件が決まれば理論上は 1 つの値に決まる。しかし図 1-1 のような装置で実際に金属を電析させる場合には、ある程度の大きさの過電圧がかからないと観察できるような量の電析は起こらない。このため、実験技術的には、電極電位を走査して電析の開始が認められる電位を還元電位と呼んでいる。電気めっきは被めっき

第 1 章

材を作用電極として、対極との間に直流電流を流すことで成膜を行うが、このとき、金属 M でできた対極を使用して、対極上で起こる電気化学反応が対極自体の酸化溶解となるようにめっき液を設計しておけば、電析により消費されるめっき液中の金属イオン M^+ を対極から補給できるため、無制限に電析を継続させることができる。このような可溶性の対極が使用できない場合には、例えば Pt などの化学的に安定な材料でできた対極を用いるが、この場合にはめっき液中の成分の酸化反応が対極表面で起こる。実用されるめっき浴はこのいずれかの形態となっているが、いずれの場合でも、作用電極と対極のそれぞれで起こる電気化学反応は、めっき浴が正常に機能している限り一定のものであり、また、作用電極に生じる過電圧と対極に生じる過電圧の和は、電源電圧とほぼ等しくなる。このため、めっき操作の状況を監視するためには、直流電源の電流と電圧(浴電圧)を管理するだけで事足りる。このため通常のめっき浴には参照電極は設置されない。作用電極で電析が起こる場合の電流は、電解液から作用電極に流れ込み、また対極から電解液に流れ込む方向になるので、めっき浴では対極のことを陽極あるいはアノードと呼ぶことが多い。電気化学分野においては、電解電流の方向に関する固定された定義はないが、作用電極で電析が起こる場合の電流をマイナスと定義することが多い。

図 1-2 は、作用電極近傍の電解液の微視的状況の模式図である。一般にめっき液は金属塩の高濃度な溶液であるため導電性が高い。このため、浴電圧が印加されても電解液の内部にはほとんど電位勾配は生じず、電位勾配は電極と電解液の界面に生じる電気二重層に集中し、これが電気化学反応の場となる。電解液の導電性が高ければ、電気二重層は水分子の大きさに匹敵する程度の厚さしか持たない [11]。電析の際に金属原子 M がたどる微視的な過程を考えると、イオンとして沖合から作用電極に近づく物質移動過程と、作用電極から電子を受け取って金属結晶に取り込まれる活性化反応過程の 2 つに大別できる。これらの過程が起こる領域の境界は、外部ヘルムホルツ面(Outer Helmholtz Plane; OHP)と呼ばれている。また、ここで述べる電気二重層は、一般にはヘルムホルツ層あるいは固定二重層と呼ばれている。

まず物質移動過程について考える。電析が進行すると作用電極の表面で金属イオン M^+ が消費されて濃度が低下するため、沖合から OHP までの間に金属イオン M^+ の濃度勾配が生じる。めっき液中では、この濃度勾配が生じている領域にもアニオンが高濃度に存在し、溶媒である水の電離によってもイオンが供給できるため、金属イオン M^+ が希薄になった領域でも電位勾配は無視できる程度に小さい。このため沖合から移動してくる金属イオン

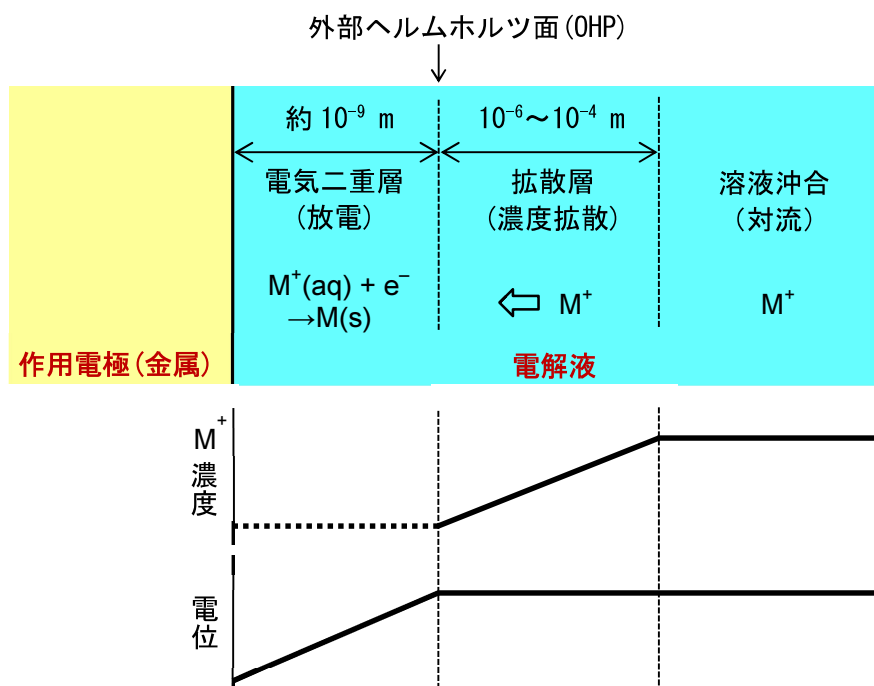


図 1-2 濃厚な電解液中で電析が進行している場合の作用電極近傍の微視的状況(上) および金属イオン M^+ の濃度と電位の分布(下)

M^+ は電位勾配を感じることは無く、濃度勾配によって生じる拡散によって OHP まで移動してくる。電解液中の濃度勾配については、近似的に、沖合の濃度均一な領域と濃度勾配が存在する領域に分けて考えることが多く、この場合の濃度勾配が存在する領域を拡散層という。電析の速度が上がるほど拡散層の両端での金属イオン M^+ の濃度差は大きくなるが、電析の速度は OHP の金属イオン M^+ の濃度がゼロになる速度を超えることはできない。これは拡散による物質移動過程が電析の律速となり得ることを意味している。この拡散速度によって決まる電析速度の上限に対応する、作用電極の単位面積あたりの電解電流を限界電流密度という。拡散の速度はフィックの法則として知られるように拡散係数(D)と濃度勾配の積に比例するため、限界電流密度は、沖合の金属イオン M^+ の濃度(C)と拡散層の厚さ(δ)およびファラデー定数 F を用いて、

$$j_{\text{lim}} = \frac{nFDC}{\delta} \quad (1.2)$$

と表記することができる。拡散層の厚さは液の攪拌状態によって変化したが、その変化の範囲は $10^{-6} \sim 10^{-4}$ m 程度と考えられている。攪拌を強くするほど拡散層は薄くなり、OHP への金属イオンの供給が増えて限界電流密度は大きくなる。

第 1 章

次に、活性化反応過程について考える。OHP まで移動してきた後に、金属イオン M^+ が還元して金属結晶に組み込まれるまでに、水和水の脱離、放電、結晶化などの様々な素過程が存在すると考えられる。ごく単純なモデル化として、この反応過程全体に要する活性化エネルギーを $G^* > 0$ とすると、OHP 上の金属イオン M^+ が金属として析出する確率は、ボルツマン因子 $\exp(-G^*/RT)$ に比例すると考えられる。ここで過電圧 $\eta < 0$ が印加されていたとする。反応に関与する電子数を 1 として、この過電圧の作用を、ファラデー定数 F と η の積で求まるポテンシャルエネルギーの分だけ活性化反応のエネルギー障壁を下げるものと見なせば、平衡電位におけるエネルギー障壁 G_{eq}^* を用いて、前述したボルツマン因子は

$$\exp\left[-\frac{(G_{eq}^* + F\eta)}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{G_{eq}^*}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right) \quad (1.3)$$

と記述することができる。これは G_{eq}^* と温度 T が一定であると仮定すれば、過電圧 η の絶対値が大きくなるほど金属イオン M^+ が還元析出する確率が増加していくことを示している。すなわち、金属イオン M^+ の還元析出に関わる電解電流は、他の諸条件を一定と見なせば、過電圧の絶対値が大きくなるほど増加する。ここに示した議論はごく単純化したものであり、本来は M^+ イオンなどの化学種の濃度に関する因子や、酸化方向の反応に関する考慮も必要であるが、それらを組み込んだ電流-電位の関係式はバトラー・フォルマーの式(Butler-Volmer, B-V 式)として知られている。過電圧と電流密度の関係式となるよう B-V 式を書くと次のようになる。

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (1.4)$$

j_0 は交換電流密度と呼ばれ、平衡状態において互いに打ち消し合う酸化方向および還元方向の電流密度に相当し、化学種の濃度などの関数となる。また α は通過係数あるいは移行係数と呼ばれ、反応の方向によるエネルギー的な非対称性を補正するための係数であり、 $0 < \alpha < 1$ である。還元を促進する過電圧の絶対値が十分に大きければ酸化方向の反応は無視できるほど小さくなる。また還元電流が限界電流よりも十分に小さければ化学種の濃度変化も小さいので j_0 はあまり変化しない。このような場合には過電圧に強く依存する活性化反応の速度が律速となって電析の速度が決まる。実際に図 1-1 のような装置で、作用電極の電位をゆっくりと負側に走査しながら電流を観察すると、還元電位を超えたところで電析に伴う電解電流が流れだして単調に増加し、やがて物質移動過程によって決まる限界電

第 1 章

流に達して、それ以降は電位に関わらず電流が増加しないことが観察できる。本論文では後述する図 4-3 に実測例がある。

水溶液から金属が電析する場合には、競合する還元反応として溶媒である水に由来する水素ガスの発生が起こり得る。電解電流からファラデーの法則によって理論的に予測される金属電析量と実際の金属電析量の比を電流効率と呼ぶが、めっきの電流効率は水素ガス発生のために一般に 100%より低くなる。しかし金属電極上での水素ガス発生は、 H^+ イオンの平衡電位よりもかなり低い電位にならないと起こらないことが多い。この平衡電位と水素ガス発生電位の差は水素過電圧と呼ばれている。実用されているめっき金属の多くは水素よりも卑であるが、水素過電圧が大きいために、競合反応として生じる水素ガス発生はかなり少なくなる。このため、めっきの電流効率は、Cr めっきなど例外を除けば、かなり高い値になることが多い。

1.2.2 1 浴法による多層膜の電析

図 1-1 の装置に、水溶液から析出可能で標準電極電位に適当な差がある 2 種類の金属イオンを含む電解液が入れられた状態を考える。具体的には Co と Cu などの組み合わせがある。標準電極電位の差は $Co^{2+}+2e^-=Co(-0.277 V)$ と $Cu^{2+}+2e^-=Cu(+0.337 V)$ の間で 0.614 V である。この電解液中の Co イオンの濃度は高く、Cu イオンの濃度は低いものとする。Co の還元電位を E_{Co} とし、Cu の還元電位を E_{Cu} とすると、基板電位を負側に走査していったときに、それぞれの還元析出によって流れる電解電流と基板電位の関係は模式的に図 1-3 のようになり、実際に観察される電流は両者の和になる。基板電位が $E < E_{Cu}$ になると貴な

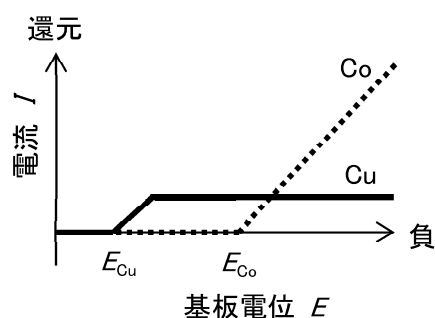


図 1-3 濃厚な Co イオンと希薄な Cu イオンの還元における電流－電位特性(カソード分極曲線)の模式図。点線は Co の還元電流，実線は Cu の還元電流を表す。

第 1 章

Cu の析出が起こるが、電解液中の Cu イオンが希薄なため、すぐに限界電流に到達する。基板電位が $E < E_{Co}$ となると Co の析出が起こるが、電解液中の Co イオンが濃厚であるため限界電流には至り難い。このため基板電位が $E_{Co} < E < E_{Cu}$ であれば作用電極上には Cu だけが選択的に析出する。また、 $E < E_{Co}$ であれば Co と Cu の合金が析出するが、合金中の Cu の量は Cu イオンの拡散律速によって制限される。電解液中の Co イオンと Cu イオンの濃度差が十分に大きく、また電解液を無攪拌で用いれば、析出する Co-Cu 合金に含まれる Cu の濃度は十分に小さくでき、実質的に Co と見なせるような組成にすることができる。この結果、基板電位を変えることで 1 つのめっき浴から純 Cu 膜、またはわずかに Cu を含む Co 膜を選択的に電析させることができる。これを利用し、作用電極の電位を周期的に変更しながら成膜を行うことで Co/Cu 多層膜を作製することができる(電位規制法)。これが 1 浴法による多層膜作製原理である。このような、単一の電解液から特定の成分だけを選択的に電析する方法は、例えば電解製錬としてよく知られた方法であるが、この方法がナノ材料の製造方法として注目されるようになったのは、人工格子あるいは超格子と呼ばれるナノ多層膜が特異な物性を示すことが知られるようになった 1980 年代以降である [12] [13]。先駆的な研究として Yahalom らは、ナノ材料の作製法としての 1 浴法の可能性を検討した。蒸着法で作製した多層膜は 1 層の厚さが 1~5 nm 程度の時に特異な物性を示すが、Yahalom らは、この程度の層厚の多層膜が 1 浴法で作製できることを 1987 年に報告している [14]。

図 1-3 からも推測できるように、1 浴法では電流を変えることでも電析物の組成を制御することができる(電流規制法)。Cu の限界電流以下の低電流で成膜を行えば Cu だけが析出し、高電流で成膜を行えば、Cu の限界電流を超える分の電流に応じて Co も析出する。このため周期的に電流を変えながら成膜することで多層膜が得られる [13] [14]。この方法は図 1-1 に示したような 3 電極の構成を必要とせず、通常めっき浴に用いられる 2 電極の構成で実施できる利点がある。また、この方法では 1 つの層の成膜中の電流が一定になるため、通電時間を管理することで 1 層の成膜に使われる電気量を正確に制御できる。電流効率が十分に高く安定していれば、析出する金属の量はファラデーの法則に基づいて電気量に正比例する。1 層あたりの金属の量は、体積に換算すれば成膜面積と層の厚さの積である。このため電流規制法では、あらかじめ成膜面積が分かっているならば、成膜時間により正確に層の厚さを制御できることになる。このような成膜時間による厚さの管理は定電流電源を用いる一般的なめっきでも行われている方法である。ごく薄い層からなる多層膜

第 1 章

では、1 層の成膜時間が短くなるために成膜時間の精度が問題になるが、2000 年に宝賀らによって、時間分解能が 0.1 msec の高分解能パルス電流電源による原子オーダーの積層が試みられている [15]。しかし図 1-3 に示した電流－電位特性は定常状態における理想的なモデルであり、例えば図 1-2 に示した拡散層の状態の過渡的な変化や沖合の自然対流の状態によっても電流－電位の関係は変化する。このため電気化学反応では、電流を一定にしても基板電位が一定になることが保障されるわけではない。1 浴法においては、基板電位の不安定性は電析金属の組成制御への支障となり、多層構造の品質を低下させる恐れがある。特に層の厚さが薄くなるほど 1 層あたりの成膜時間は短くなるので、電解電流と基板電位の関係は定常状態からより乖離することになり、この問題はさらに深刻になる。このように電流規制法は必ずしもナノ多層膜の作製法として適切な方法ではない。一方、電位規制法においては、これらの問題は電解電流の不安定性として影響する。基板電位を一定にしても電析速度が一定にならないため、電析される層の厚さは成膜時間と比例しないことになる。このため、電位規制法では層の厚さを正確に制御することが困難になり、この問題は、電流規制法の場合と同様に層の厚さが薄くなるほど深刻になる。この電流と電位の関係の不安定性に関する問題については、Yahalom らによる初期の研究 [14]においても既に指摘されていたが、その後も抜本的な解決策は見出されていなかった。

このように従来から実施されている 1 浴法では、ナノ多層構造を構築するための制御が正確に行い難い問題があり、電流規制法でも電位規制法でも多層構造の品質低下の可能性が付きまとうことになる。ナノ材料は一般に寸法によって物性が変わるため、このような成膜技術の精度の問題は物性の制御の観点からも深刻な問題となる。ナノ多層膜の内部構造は、その微細さのために、容易に評価・確認することができないため、正確な成膜制御の必要性は極めて高い。以上に示したように、1 浴法によるナノ多層膜作製技術には未熟な面があり、成膜技術自体を向上させていくことが重要な課題となっている。

1.2.3 多層膜の機能と用途

前項で述べたように、今日行われているめっき法による多層膜研究では、ドライプロセスで作製された各種の機能性ナノ多層膜をめっきによって再現することが 1 つの方向性として定着している。これまでに主にドライプロセスで作製された多層膜によって様々な特異な物性が報告されている [16] [17]。

多層膜特有の電磁気特性として最も有名なのが巨大磁気抵抗効果(Giant Magnetoresistive effect または Giant Magnetoresistance; GMR)である。GMR は磁性層と非磁性層を積層した多

第1章

層膜に磁場を印加すると膜の電気抵抗が大きく変化する現象であり、通常の物質が示す磁気抵抗効果よりはるかに大きな電気抵抗の変化が得られる特徴がある。明確な応用先としてハードディスクドライブ(HDD)の高性能読み取りヘッドとしての用途があり、近年のHDDの飛躍的な容量の増大はGMRヘッドの実用化によるところが大きい。GMRは1980年代終盤にGrünbergら[18]とFertら[19]によってほぼ同時に発見され、この功績により両氏は2007年のノーベル物理学賞を受賞している。GMRはめっきによる多層膜研究においても主要な目的として注目されているが、GMRは多層膜が自然界にはない物質として機能し、有用な特性の発現が期待できることを示す事例にもなっている。この他にも、例えばCo/Pd多層膜などで確認されている垂直磁気異方性[20]が多層膜の特異な電磁気特性として知られており、磁気記憶媒体への応用が期待されている。GMRや垂直磁気異方性はめっきによる多層膜でも発現が確認されており、低コストな製造法として注目されている。

多層膜の機械特性については古くから研究が行われており、例えば1977年にYangらは、Au/NiおよびCu/Pd多層膜の弾性率の異常増加を報告している[21]。その後も様々な系において同様な弾性異常に関する報告があるが、この現象については実験結果の信頼性や再現性などの問題から未だ決着がつかない状況であることが指摘されている[16][17]。今日では表面処理皮膜として実用性が高い耐摩耗性や硬さの向上に注目した多層膜研究が進められている[22]。多層膜の機械特性については、厚付が可能なめっきで作製された多層膜によって調査された系が多く、例えばCo/CuやCu/Ni-P、Cu/Niなどの系で耐摩耗性あるいは硬さの向上が報告されている[23][24][25][26][27]。

成膜手法としてのめっきの利点を生かした研究も多い。めっきでは深孔内への金属埋め込みが可能であるため、これを利用した多層ナノワイヤと呼ばれるナノ材料が作製されている[28]。メンブレンフィルタなどをテンプレートとして利用し、深孔を埋め込むように多層膜を作製することで、長さ方向に円板状の層が積み重ねられた内部構造をもつ微小ワイヤが作製できる。多層ナノワイヤはGMRの高S/N比化を実現する材料として期待されている。また、多層膜のユニークな利用法として、合金の前駆体としての利用がある[29][30]。多層膜を作製した後に加熱処理をすることで合金が得られる。この方法では容易に合金薄膜を作製でき、また多層膜内での層の厚さによって組成制御が比較的容易になる。さらに層厚を極端に薄くすることで、異種元素同士の隣接を増やすことができるため、非

第1章

熱平衡系合金の作製も試みられている。めっきでは比較的厚い膜を作製することができるため、バルクに近いレベルの体積の金属でも比較的低コストで作製できる。

1 浴法による多層膜作製は、以上に示したような様々な応用のための基本成膜技術であるため、その確立には重要な意義がある。また、多層膜の物性研究はまだ途上にあるため、今後の研究によってさらに新しい機能性の発見も期待できる。このような機能性薄膜材料をコストや生産性に優れためっきで作製することは、工業的にも大きなメリットがある。

1.3 研究の目的と本論文の構成

本研究の目的は、めっきの技術革新として期待できる1浴法による多層膜に着目し、その技術確立および作製した多層膜の有用性を探ることで、めっきの新しい可能性を拓くことである。この目的を実現するために、本研究では1浴法を実施するための多層成膜装置の開発を行い、また、その装置によって作製した多層膜の評価を行ってきた。本論文はこの研究についてまとめたものである。

第2章では、めっき法によってナノ多層膜を作製するのに最適な制御装置である電気量制御装置の開発について述べる。この装置は1浴法の問題であった電極電位と電解電流の関係の不安定性に起因する問題を解消するための装置である。

第3章では、電位規制法による多層膜電析に電気量制御装置を用いることによる電析量の安定化を実証した実験について述べる。また電気量制御装置を使用した新しい多層膜の電析法において考慮すべき事項を、実験結果に基づいて述べる。

第4章では、多層膜電析中の電解電流を詳細に調べるための、高速—高分解能な電解電流計測・解析システムの開発について述べる。また電位規制型の多層膜電析を行った際の電解電流を、このシステムによって解析した実例について述べる。

第5章では、電気量制御装置による多層構造の改善効果について、電解電流の解析と多層構造の観察によって直接確認した結果について述べる。

第6章では、代表的な多層膜の系であるCo/Cu多層膜について、膜の特性を考える上で必要な予備的な知見として、膜の結晶構造および表面形態が、層厚に対してどのように変化するのかを調べた結果について述べる。

第7章では、表面処理皮膜の磁性制御の手段としてのCo/Cu多層膜の可能性を探るため、多層化による保磁力の変化について調べた結果を述べる。

第 1 章

第 8 章では、Co/Cu 多層膜の磁性が、層厚に対してどのように変化するのかを調査した結果について述べる。

第 9 章では、本研究の全体を総括する。

なお、本論文では、論文中での定義が必要な変数名などについて、基本的にそれぞれの章で個別に定義を行った。

第2章 電気量制御装置の開発

第2章 電気量制御装置の開発

2.1 緒言

前章で、1 浴法でナノ多層膜を作製する場合、電流－電位の関係が必ずしも安定しないことによる問題があることを指摘した。一般的な電気化学装置の出力波形は関数発生器によって生成されており、時間軸に対して電流あるいは電位を定義したプログラムによって動作する。このため、電位規制法による多層成膜を行う場合にも層厚の制御は成膜時間で行う以外に方法がないため、多くの先行研究がこのような方法をとっている。電位規制法では、成膜速度の変動は層の厚さのばらつきを生じる。例えば巨大磁気抵抗効果などの厳密な短周期多層構造に依存する物性の発現を目的に成膜する場合、このばらつきは実験精度の低下として深刻な問題になる。

1 浴法による理想的な多層成膜法は、各層の成膜において、基板電位によって電析される金属の組成を制御し、電気量によって層厚を制御することである(以下、電気量制御法と呼ぶ)。電気量制御法を行うためには、関数発生器の代わりに、電気量と基板電位を規定したプログラム(以下、電気量制御プログラムと呼ぶ)に基づいて、電解電流によって運ばれた電気量が規定値に達する毎に基板電位を変更する装置が必要であり、特に電気量が規定値に達した瞬間を正確に検出する機能が重要になる。電気量を計測する機器はクーロンメータとして広く利用されているが、通常のクーロンメータは、電気量制御プログラムに相当する複数の電気量規定値をプリセットしておく機能は備えていない。クーロンメータを用いて電気量制御を行うためには、クーロンメータとパーソナルコンピュータを接続し、電気量制御プログラムの実行をパーソナルコンピュータで管理する方法が考えられる。しかしクーロンメータは計測開始時点から観察時点の間に通過した電気量を計測するための装置であり、電気量が規定値に達した瞬間を正確に検出する精度が得られない問題がある。特にパーソナルコンピュータと接続して使用する場合、インターフェースや OS 上でもタイムラグが発生するため、精度の高い電気量制御を行うことは困難である。このような背景から、電気量制御法により作製した多層膜に関する報告はごく一部に限られており [31]、またその制御精度に関して記述された先行研究は皆無である。そこで我々は電気量制御法

第2章

を実現する装置の開発を行った結果、汎用的な電気量制御装置(以下本装置と呼ぶ)を作製することができた。本章では本装置の概要について報告する。

2.2 設計と作製

2.2.1 装置の仕様

本装置の機能目標値を表 2-1 に示す。電位規制法による多層膜の作製ではめっき液中の卑な金属および貴な金属の濃度比は $10^2 \sim 10^3$ 程度 [31] [32] が一般的であるが、両者の還元電流比は濃度比より小さくなる傾向がある。まためっき成膜は多くの場合 100 mA/cm^2 以下の電流密度で行われる。これらのことから、実験に用いられる成膜基板面積を 1 cm^2 前後と仮定して本装置の電流範囲を定めた。また電気化学現象では過渡的に電流の向きが変化することも想定されるため、単一のレンジで双方向の電流を検出できることとした。図 2-1 は金属の密度、原子量および価数から算出した単原子層の電析に相当する理論電気量(σ)を

表 2-1 電気量制御装置の仕様

Current range	$\pm 100 \text{ mA}$
Minimum current	0.1 mA
Accuracy of quantity of electricity	$\pm 1 \%$
Minimum quantity of electricity	0.5 mC

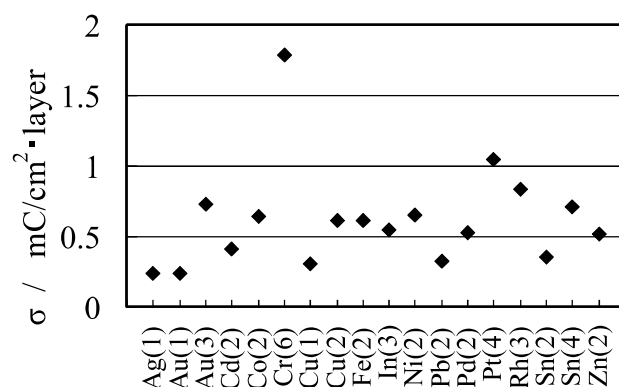


図 2-1 各種金属の単原子層の酸化／還元に対応する電気量。図中の括弧内に記した数値はイオンの価数を表す。

第 2 章

表したもので、一般に 0.5 mC/cm^2 程度であることが分かる。本装置では最小成膜厚さを単原子層程度と想定して設定可能な最小電気量を 0.5 mC としたが、これは電流 100 mA としたとき、 5 msec (以下最小積分時間と呼ぶ)に通過する電気量に相当する。

2.2.2 電気量制御方法

図 2-2 に本装置に用いた回路の概要を示す。この回路は、電気量が規定値に達した瞬間を正確に検出するために開発した回路である。この回路の特徴について説明する。図 2-2 の回路は電流 I_c に比例した電圧 V_i を周波数信号に変換する V-F 変換回路の一部を構成しているが、任意に変更できる電圧 V_r および $-V_r$ により、V-F 変換係数を任意に変更することができる。V-F 変換回路を利用すると、電圧 V_i を V-F 変換し、出力されるパルスを計数することで、電流 I_c で運ばれる電気量を簡便に計測することができる。電気量制御に用いることを考えると、従来型の変換係数が固定された V-F 変換回路を用いる場合、電気量の分解能は V-F 変換後の 1 パルスに相当する電気量 q で規制されてしまう。これに対し図 2-2 の回路では、任意の電気量設定値 Q_s に対し、整数 N を用いて、1 パルスに相当する電気量を $q = Q_s/N$ となるように設定することで、電気量の精度を改善できる。電気量制御装置で設定可能な電気量の最小値を $Q_{s\text{MIN}}$ とし、電気量の許容誤差率を P とすると、従来型の V-F 変換/パルス計数法では 1 パルスに相当する電気量 q は、

$$q \leq P \times Q_{s\text{MIN}} \quad (2.1)$$

となる必要がある。これに対し本装置の方法では q は任意の値に変更できるため、 V_r の分解能が十分に高ければ、 q の最小値において

$$q \leq Q_{s\text{MIN}} \quad (2.2)$$

を満たせばよい。これは本装置の方法が従来法に対して P 倍程度の V-F 変換周波数で同

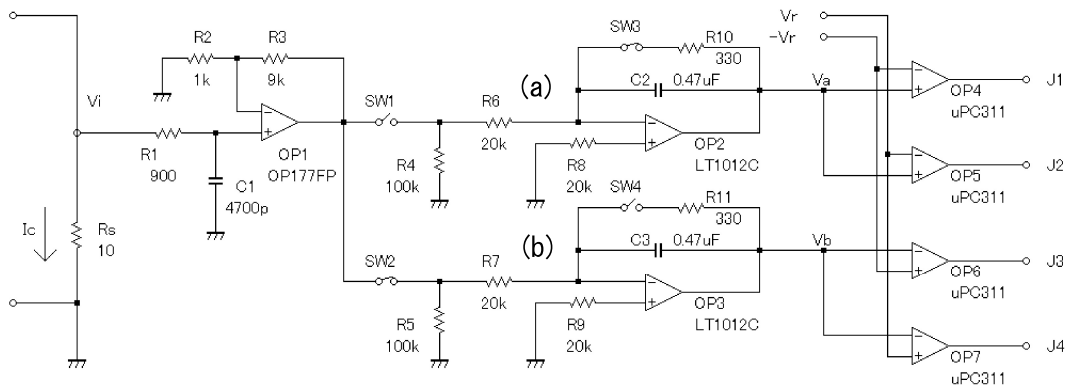


図 2-2 電気量制御装置の回路

第 2 章

等の性能を確保できることを示している。図 2-2 の回路は V-F 変換回路を構成するアナログ積分回路(以下積分器と呼ぶ)を 2 組備えている。これは一方の積分器がリセット動作を行う間に他方が積分動作を行うことで、積分器のリセット動作によって生じる欠測を無くするためである。また各々の積分器に対して 2 組のコンパレータを備えているが、これは積分器の正負両側の出力電圧に対応するためである。これにより、後述するように、図 2-2 の回路は正負両側の電流 I_c に対応可能であり、また欠測を発生せずに連続して積分を行うことが可能である。

図 2-2 の回路の構成について説明する。観察対象となる電流 I_c の経路(電気化学系)にシャント抵抗 R_s を直列に挿入し、 I_c に比例したシャント電圧 V_i が図 2-2 中の端子 V_i に入力される。シャント抵抗は ± 100 mA レンジで $R_s = 10 \Omega$ とした。電圧 V_i は、OP1 による検出アンプで検出、増幅される。SW1~SW4 はアナログスイッチ ADG433 で、検出アンプの出力は SW1, SW2 を介して 2 つの積分器(a), (b)に選択的に入力できる。積分器(a)は、SW1 を閉じて SW3 を開くことで積分動作モードとなり、また SW1 を開いて SW3 を閉じることでリセット動作モードとなる。同様に積分器(b)も SW2 および SW4 により動作モードを切り替えることができる。 R_7 は可変抵抗を含み、 $R_6C_2 = R_7C_3$ と見なせるように調整した。また C_2, C_3 には漏洩電流が少なく誘電体吸収が小さいポリプロピレンコンデンサを用いている。積分器(a)の出力電圧 V_a はコンパレータ OP4, OP5 により、また積分器(b)の出力電圧 V_b は OP6, OP7 により参照電圧 $-V_r, V_r$ と比較し、その比較判定結果が端子 J1~J4 にデジタル信号として出力される。 V_r は 12 ビット D-A コンバータ AD7248A を用いて発生する出力範囲 0~10 V の任意電圧であり、 $-V_r$ は前記 V_r から増幅率-1 倍の反転増幅器を用いて発生する電圧である。J1~J4 と ADG433 および AD7248A のデジタル信号線は後述するデジタル制御回路に接続されている。

図 2-2 の回路の動作について説明する。積分器(a)がリセット動作モードに、積分器(b)が積分動作モードになっている状態を考える。この状態で十分に時間が経過し、積分器(a)の出力は、 $V_a = 0$ V になっているものとする。時刻 $t = 0$ において SW1~SW4 の開閉状態を反転して、積分器(a)を積分動作モードに、積分器(b)をリセット動作モードに切り替える。積分器(a)は $t = 0$ から V_i の積分を行い、やがて $t = t_1$ において積分器(a)の出力が $V_a = -V_r$ または V_r に達し、J1 または J2 のデジタル状態が反転する。このとき直ちに SW1~SW4 の開閉状態を反転させ、積分器(a)をリセット動作モードに、積分器(b)を積分動作モードに切り替える。積分器(b)は $t = 0 \sim t_1$ の間にリセットを終了し、積分器(b)の出力は $t = t_1$ において

第 2 章

$V_b = 0 \text{ V}$ になっている。 $t = t_1$ からは積分器(b)が V_i の積分を行い、やがて $t = t_2$ において $V_b = -V_r$ または V_r に達し、J3 または J4 のデジタル状態が反転する。このとき再度 SW1～SW4 の開閉を反転させて各積分器の動作モードを切り替える。 $t = t_1 \sim t_2$ の間に積分器(a)はリセットを終了して $t = t_2$ において $V_a = 0 \text{ V}$ になっているため、図 2-2 の回路は $t = t_2$ で $t = 0$ と同様の状態になっている。 $t = t_2$ 以降は $t = 0 \sim t_2$ と同様の動作を繰り返して行うことで、図 2-2 の回路は連続して V_i の積分を行うことができる。J1～J4 のデジタル状態は積分器のリセットにより定常状態に戻るため、J1～J4 には $t = t_1, t_2, t_3 \dots$ の時点でパルス信号が出力されることになる。

本装置の電気量制御原理について説明する。積分器(a), (b)の回路定数を $R_6C_2 = R_7C_3 = RC$ とする。積分器(a)または(b)の出力電圧の絶対値は、 $t = t_n \sim t_{n+1}$ の積分区間 T において式(2.3)となる。

$$|V_a| \text{ or } |V_b| = \left| \frac{1}{RC} \int_T \left(1 + \frac{R_3}{R_2} \right) V_i dt \right| = V_r \quad (2.3)$$

$$\text{但し, } V_i = R_s I_c$$

この式を変形すると、

$$\left| \int_T I_c dt \right| = V_r \frac{RC}{GR_s} \equiv q \quad (2.4)$$

$$\text{但し, } G \equiv 1 + \frac{R_3}{R_2}$$

となる。 q は V_r と回路定数により任意に設定できる電気量で、 $t = t_n$ の時点から電流 I_c によって輸送された電気量の絶対値が q に到達した時点が $t = t_{n+1}$ である。電流 I_c の方向に相当する電気量の符号は、J1～J4 のうちパルス信号が発生した端子によって表されるため、J1 および J3 にパルス信号が発生する回数を N_+ 、J2 および J4 にパルス信号が発生する回数を N_- とし、積分回数を $N = N_+ - N_-$ と定義することで、 I_c によって運ばれる任意の電気量 Q_s を式(2.5)で表すことができる。

$$Q_s = N \times q = \frac{RC}{GR_s} (N \times V_r) \quad (2.5)$$

すなわち任意の電気量の目標値 Q_s を N と V_r の積で表現することができるため、この回路を用いることで電流 I_c により運ばれる電気量 Q_r が目標値 Q_s に到達した瞬間を J1～J4 の

第 2 章

端子に発生する N 回目のパルス信号として検出でき、この瞬間に本装置の外部出力信号の発生・変更トリガをかけることで電気量制御法を実現することができる。 V_r を発生する D-A コンバータは十分高い分解能を持つが、 V_r の設定値が小さくなると量子化誤差が無視できなくなる。これを回避するため、任意の Q_s に対し、 V_r の最大値を V_{rMAX} として

$$N \geq Q_s \times \frac{GR_s}{RC \cdot V_{rMAX}} \quad (2.6)$$

を満たす最小の N を式(2.5)に代入すると、 $V_{rMAX} \geq V_r \geq V_{rMAX}/2$ を満たす V_r を求めることができる。この N と V_r を用いて本装置の動作を管理することで、 V_r の量子化誤差の影響が十分小さい領域のみを用いて本装置を動作させることが可能となる。

2.2.3 装置の構成

図 2-3 に本装置全体のブロック図を示す。図 2-2 の回路は図 2-3 中の(A)および(B)に対応する。本装置は一般的な電気化学装置に接続することを念頭に設計した。接続例を図 2-4 に示す。図 2-3 中の(A)が電解セルに直列に接続され、(E)が制御用のパーソナルコンピュータに、(G)がポテンシostatの外部信号入力端子に接続される。電解セルを通過する電気量は(B)でデジタル信号に変換される。(C)はマイクロコンピュータ PIC16F877 とメモリ

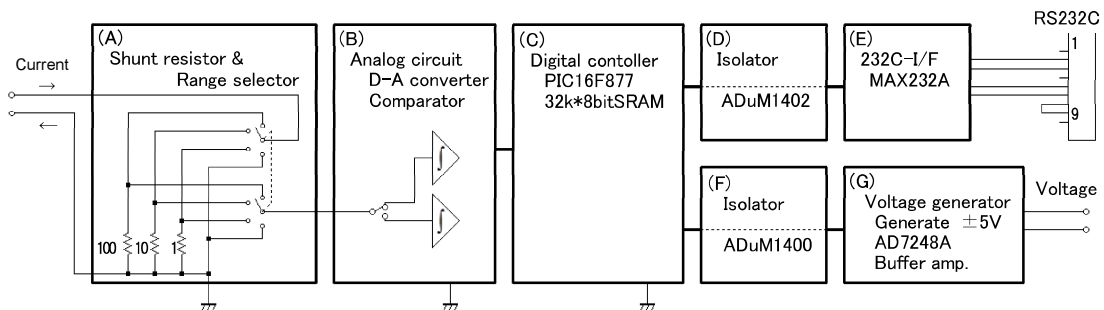


図 2-3 電気量制御装置のブロック図

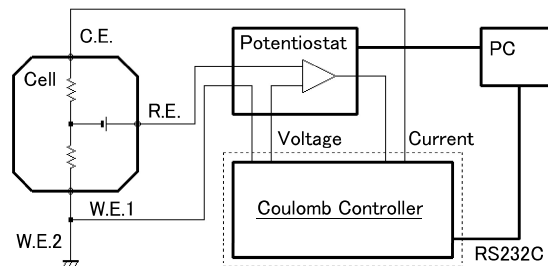


図 2-4 電気量制御装置(coulomb controller)を電気化学実験系に組み込んだ例

第 2 章

を備えたデジタル制御回路である。電気量制御プログラムを事前にメモリに記憶しておき、この電気量制御プログラムに基づいて本装置の動作を管理する。電気量制御プログラムは式(2.5)、(2.6)を用いて求めた N と V_r および基板電位の組を 1 ステップとして、このステップを時系列に並べたデータで構成されている。電気量制御プログラムはパーソナルコンピュータで作成し、予め(E)を介して受信しておく。(G)は電気量制御プログラムの基板電位に相当する電圧信号を発生し、この電圧は前述したトリガにより変更される。本装置の動作を管理する PIC16F877 のソフトウェアはアセンブラで作成した。また PIC16F877 の動作周波数は 20 MHz とした。

2.3 評価方法

本装置の ± 100 mA レンジにおける電気量精度の評価を行った。本装置をポテンショスタット(北斗電工, HA-501G)に接続し、負荷には 25.00 Ω , 500.3 Ω , 9.977 k Ω , 559.3 k Ω の 4 水準の固定抵抗器を用いた。負荷を流れる電流の測定には 6-1/2 桁デジタルマルチメータ(アジレント, 34411A, 以下 AT34411A と呼ぶ)を用いた。AT34411A により固定抵抗器の両端間電圧を測定し、AT34411A の入力抵抗(10 M Ω)を考慮した実際の負荷抵抗値を用いて電流に換算した。AT34411A は 19.9524 μ sec \pm 0.01 % の時間分解能を有し、この整数倍の時間間隔で直流電圧を測定することができるため、本装置の評価を行うのに十分な性能を有している。本実験では AT34411A の測定分解能を考慮して、負荷に印加される電圧の絶対値が 0.25~5 V の範囲になるように固定抵抗器の値を設定し、AT34411A の測定レンジは 10 V に固定して測定を行った。AT34411A による電圧測定間隔は、電気量制御プログラムの 1 ステップあたり約 250 点以上の測定点が得られるように適宜変更しているが、AT34411A の A-D 変換に費やす積分時間は最小値に固定して測定を行った。

評価に用いた電気量制御プログラムの例を表 2-2 に示す。表中の電気量 Q_s は、 N と V_r

表 2-2 電気量制御装置評価用プログラム

Step No.	Q_s / mC	Potential / V
\vdots	\vdots	\vdots
m	-1.4	-2.5
m+1	1.4	2.5
m+2	-1.4	-2.5
m+3	1.4	2.5
\vdots	\vdots	\vdots

第 2 章

に換算される前の値である。電気量および基板電位の絶対値を一定とし、1 ステップ毎に符号を入れ替えている。AT34411A で取得した時間－電流データから 1 ステップ中に負荷を通過した実際の電気量 Q_r を求め、 Q_s と比較した。電気量誤差率は Q_r および Q_s の符号を考慮して、式(2.7)で定義した。

$$E_Q = \frac{|Q_r| - |Q_s|}{|Q_s|} \quad (2.7)$$

但し、 $(Q_r \times Q_s) > 0$

2.4 試作装置の評価結果

図 2-5 に AT34411A で取得した時間－電流データの一部を示す。負荷は 25.00Ω で電気量制御プログラムは表 2-2 と同様である。図 2-5B に見られるステップの移行は実験に用いた系全体の特性を反映したものであるが、本装置以外の矩形波の入力信号を用いてポテン

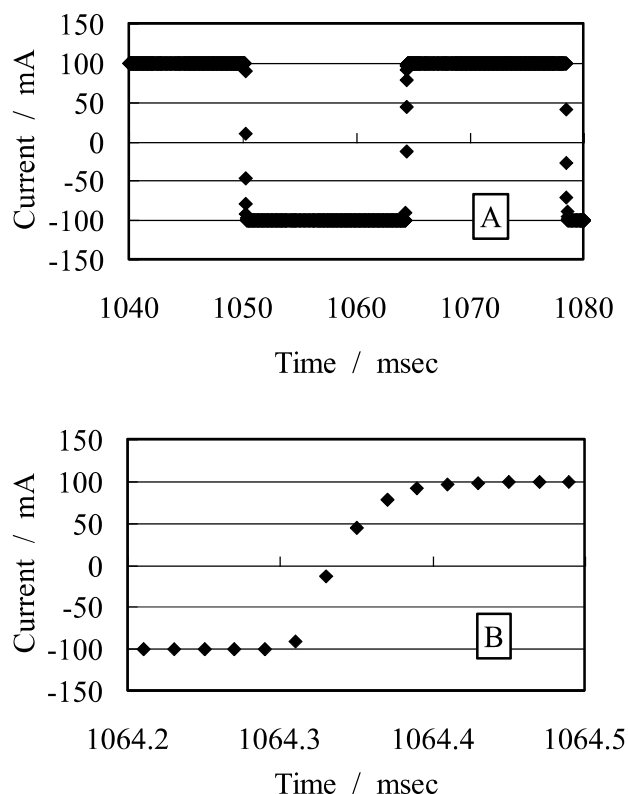


図 2-5 AT34411A で測定した電流データの例。グラフ B は、グラフ A の一部分を拡大した図。

第 2 章

シヨスタットを動作させた場合も同様の出力波形が得られたことから、これはポテンシヨスタットの応答特性に由来するものと言える。このため本装置内部でのステップ移行は、電流の変化が開始した時点と見ることが適当である。これ以降、電気量制御プログラムのステップ移行の時点は、電流の変化が確認できる測定点の直前の測定点として議論する。またこれ以降では、電気量制御プログラムで定義された基板電位を負荷の抵抗値で割った値を設定電流と呼ぶ。

電気量の目標値を $|Q_s| = 1.4 \text{ mC}$ とした場合の設定電流と E_Q の関係を図 2-6 に示す。 $|Q_s| = 1.4 \text{ mC}$ とすると、 V_r は $V_{r\text{MAX}} \geq V_r \geq V_{r\text{MAX}}/2$ の中央値近傍の値となり、また $|M| = 2$ となるため、本装置は電気量制御プログラムの 1 ステップ中で 2 つの積分器が各々 1 回ずつ積分を行う基本的な動作を行う。図 2-6 から設定電流の絶対値が小さくなると、電流の向きによる E_Q の差異が大きくなり、 0.01 mA 以下で E_Q が $\pm 1\%$ の範囲を越えることが分かる。一方、設定電流の絶対値が大きくなると、 100 mA で E_Q が電流の向きに依らない正の値を示した。図 2-7 に設定電流の絶対値を 100 mA に固定した場合の $|Q_s|$ と E_Q の関係を示す。 E_Q は $|Q_s| = 0.5 \text{ mC}$ のとき約 0.7% であるが $|Q_s|$ の増加に伴って減少し、 $|Q_s| > 2 \text{ mC}$ ではほぼ 0% となった。

2.5 考察

実験結果から、本装置は表 2-1 の目標値を満足するものであったが、図 2-6 で①電流の絶対値が小さい側で生じる電気量誤差と②電流の絶対値が大きい側で生じる電気量誤差が

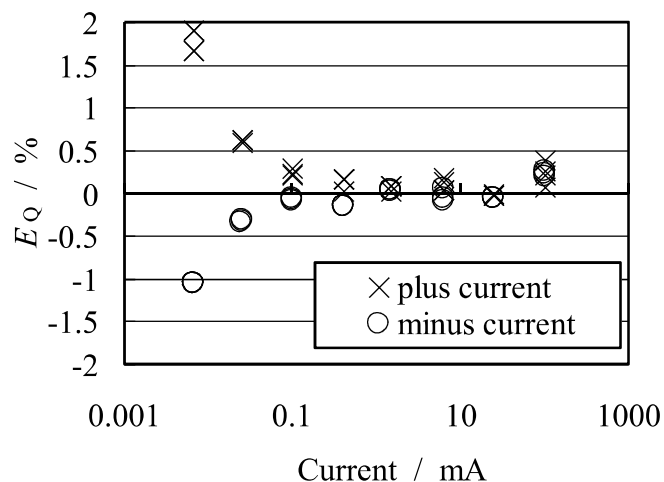


図 2-6 電流設定値と電気量の誤差の関係。電気量目標値は絶対値で 1.4 mC とした。

第 2 章

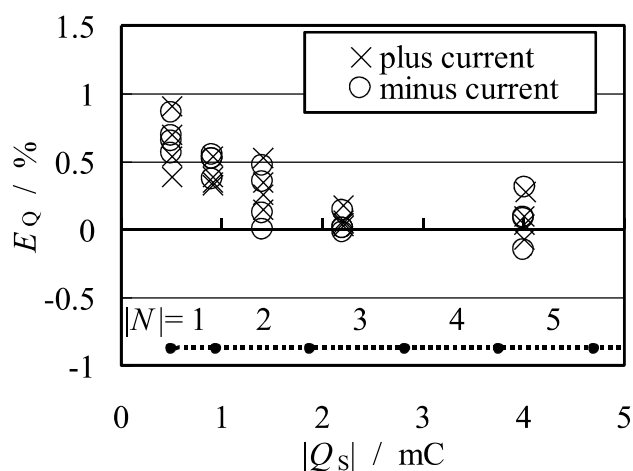


図 2-7 電気量設定値と電気量の誤差の関係。電流の絶対値は 100 mA とした。図中の N は積分器の積分回数を示す。

観察された。①は現象的に電流検出のオフセット誤差と言える。このため、必要に応じて検出アンプのオフセット電圧を調整、あるいは検出アンプ自体を見直すことで改善できるものと考えられる。一方②は、図 2-7 から $|Q_s|$ が小さくなるにつれて顕著になっていくことが分かる。すなわち電気量制御プログラムの 1 ステップに要する時間が短くなるにつれて E_0 が増加していることから、②はステップ移行時に発生する本装置の動作の遅れに由来するものと考えられる。本装置の設計から考えると、この遅れは検出アンプのスルーレートに起因する可能性が高い。OP177F のスルーレートは代表値で $0.3 \text{ V}/\mu\text{sec}$ であるため、図 2-2 中の検出アンプが最大幅の出力変化をするためには約 $70 \mu\text{sec}$ が必要である。これは最小積分時間の 1% を越える値であり、計算上、本装置は最悪値で $\pm 1\%$ を越える②の誤差を発生させることになる。今回の実験では図 2-5 から分かるようにポテンショスタットの応答速度が有限であるため、ここで予測されるような大きさの誤差が観察されなかったものと見られる。今回の実験で②の誤差は本装置の最も過酷な動作条件下で観察されていることから一般的な用途で問題になることは無いと見て良いが、必要に応じて検出アンプを見直すことで改善されるものと考えられる。

本研究で作製した電気量制御装置は、電気量に対応する化学反応量と基板電位に対応する酸化還元反応の両者を規制できるため、めっき以外の電気化学処理の定量化にも応用することができる。また入力・出力回路を適宜変更することで様々な時間積分量に対する制御を行うことが可能であり、電気化学にとどまらない様々な分野での応用も期待できる。

2.6 結言

本研究により、電析多層成膜用の電気量制御装置の開発を行った結果、以下の結論を得た。

- ・ 一般的な電気化学系に接続可能な電気量制御装置を作製することができた。
- ・ 作製した電気量制御装置の評価を行った結果、単原子層程度の成膜に相当する電気量の制御が可能であった。
- ・ 作製した電気量制御装置の電気量誤差は、実用的な動作領域において 1%以下であった。

第3章 電気量制御による多層膜電析量の安定化

第3章 電気量制御による多層膜電析量の安定化

3.1 緒言

電気量制御装置は、1浴法による多層膜電析において、析出する金属の組成を基板電位によって制御しつつ、1層毎の厚さを通電する電気量で制御することを目的とする装置である。同様の制御方法を使って作製した多層膜に関しては以前にも報告があり、それらでは電気量の制御にクーロンメータ [33]やパーソナルコンピュータ [31]が使われていた。しかし、これらの報告は多層膜の特性自体に注目したものであり、この成膜制御方法の効果については検証されていない。電気量制御法を正確に行うためには、複雑に電流が変化する状況下で、リアルタイムに高精度で電気量を制御する性能が要求される。しかし既存の測定装置では、特にリアルタイム性の面でナノ多層膜の電析には不十分な性能しか得られなかった。このため、電気量制御装置が開発される以前には、ナノスケールの多層膜の作製中に、十分に高い精度で電気量制御法を実施することはほぼ不可能であった。電気量制御装置を用いることで、はじめて、電位規制法による成膜中にナノスケールの層厚に相当する電気量を誤差1%以下の精度で制御できる。

本章では、十分に高く、また既知の精度を持つ電気量制御装置を用いて多層膜を電析して、電気量制御法の効果を検証した結果について述べる。特に電析量の制御に着目し、従来型の、成膜時間により層の厚さを制御する電位規制型の多層成膜(本章では時間-電位法と呼ぶ)との比較を行った。また、この実験を通じて判明した電気量制御法に特有な注意点についても述べる。

3.2 実験方法

実験には Co/Cu 多層膜を用いた。Co/Cu 多層膜は機械特性 [23]および電磁気特性 [31] [33]の双方において機能性材料として注目されている。層の厚さは 50 nm とし、Co 層および Cu 層が各 5 層、計 10 層からなる多層膜を作製した。成膜基板には Si ウエハを用いた。導電層として 50 nm の Cr 層に続いて 200 nm の Au 層を蒸着して適当なサイズに切り出した後、カッターナイフで $1.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ の穴を切り抜いた粘着テープでマスキングして電析用の基板とし、希硫酸による浸漬洗浄の後に成膜に用いた。実験に用いためっき浴の条件

第 3 章

を表 3-1 に示す。めっき液はスルファミン酸コバルトと硫酸銅の混合溶液とした。この金属塩の種類と濃度は海沼らの報告 [34] を参考としたものである。いずれも水和物試薬を用い、蒸留水に溶解した後に、ろ過して不溶性不純物を取り除いてからめっき液として用いた。pH は 1.7 であった。めっき槽にはガラスビーカーを用い、対極には Pt 板，参照電極には飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。基板の電位の制御にはポテンショスタット(北斗電工，HA-501G)を用いた。同一のめっき槽で，電気量制御法(試料 Q1~Q7，Q シリーズ)と時間-電位制御法(試料 T1~T7，T シリーズ)により交互に試料を作製し，14 個の試料を作製した。表 3-2 に Co 層および Cu 層の成膜条件を示す。それぞれの成膜電位は予備実験から求めた。Cu は 0.00 V vs. Ag/AgCl 以下の電位で電析し，Co は -0.70 V vs. Ag/AgCl 以下の電位で析出する。本実験で用いた電析条件は，膜の平坦性は完全ではないものの，ナノ多層膜の電析に適用できることは確認されている [35]。図 3-1 に本実験と同様の条件で作製した

表 3-1 実験に用いためっき浴の条件

Co(SO ₃ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O	0.62 mol dm ⁻³
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.0084 mol dm ⁻³
Liquid volume	0.3 dm ³
Temperature	25-30 °C
Agitation	None

表 3-2 Co 層と Cu 層の成膜条件。成膜はこの表に示した Co 層と Cu 層の成膜条件を 5 回繰り返す成膜プログラムによって行った。

	Cu layer	Co layer
Substrate potential vs. Ag/AgCl	-0.55 V	-0.95 V
(Q series) Quantity of electricity	0.102 C/layer	0.109 C/layer
(T series) Deposition time	471 sec/layer	11.0 sec/layer

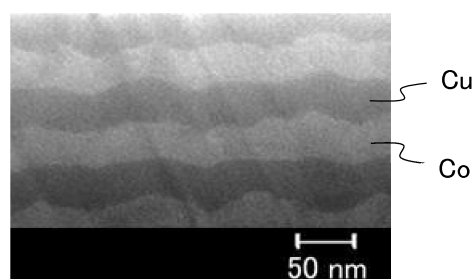


図 3-1 本実験の条件で作製した多層膜断面の例。この観察用断面は，イオン研磨(日本電子，SM-09010)で作製し，電界放出型走査電子顕微鏡(日立，S-5200)で観察した。

第 3 章

多層膜の断面観察像の例を示す。

Q シリーズの試料の層の厚さは、電析中にめっき浴を通過した電気量によって制御した。Q シリーズの成膜に用いた電析装置の構成を図 3-2 に示す。電気量制御装置は電解電流をモニタし、通過した電気量が表 3-2 に示した狙い値に達する毎に電位を切り替える。電気量の狙い値は、成膜面積が 0.75 cm^2 で、成膜時の電流効率が 100% という前提で理論計算により求めたものである。

T シリーズの試料は、図 3-2 に示した電気量制御装置に替えて、関数発生器を用いて成膜を行った。関数発生器により、表 3-2 に示した成膜時間に達する毎に電位を切り替えた。成膜時間の狙い値は、本実験で最初に作製した試料 Q1 の成膜実験の結果に従って決めた。表 3-2 に示した成膜時間は、試料 Q1 の Co 層および Cu 層のそれぞれの成膜に要した時間の平均値である。

すべての試料は、表 3-2 に示した Co 層および Cu 層の成膜条件 5 組を羅列した成膜プログラムによって作製され、電気量制御装置もしくは関数発生器によって成膜プログラムに則した波形の電位制御が行われた。成膜は Co 層から開始し、Cu 層が最表面となる順序で行った。成膜を開始するまでに、基板は $0.00 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に保たれてめっき液中におかれた。この浸漬時間は、成膜プログラムを開始する操作に要した数秒程度である。また、この電位は装置のプリセット値であり、基板を液中に浸漬したときの自然電位に近い値である。10 層の成膜が終了した時点で、T シリーズの試料は成膜条件から決まる終了時刻に手動でめっき液から取り出した。一方 Q シリーズでは、成膜終了時刻が事前には決まらないため、成膜プログラムの実行が終了したのを確認した後にめっき液から試料を取り出した。このため Q シリーズの試料は、最表面の Cu 層の成膜終了から数秒後にめっき液から取り

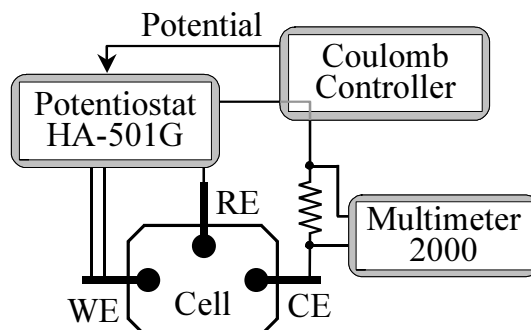


図 3-2 電気量制御法による成膜に用いた実験装置。電気量制御装置(coulomb controller)は電流をモニタし、電気量が狙い値に到達する毎に電位を切り替える。

第 3 章

出されている。この数秒のタイムラグの間は、Q シリーズの試料はめっき液中で 0.00 V vs. Ag/AgCl の電位に保たれていた。

成膜中に、デジタルマルチメータ(Keithley, 2000)を用いて電解電流の計測を行った。対極に隣り合うように $1\ \Omega$ のシャント抵抗を接続し、シャント抵抗に生じる電圧を約 30 msec 間隔で測定した。電流の測定結果から、マイクロソフトエクセルを用いて適宜積算することで、実際の成膜に用いられた電気量を算出した。この計算によって、1 試料に含まれる全ての Co 層の成膜に使われた電気量の合計($TQ-Co$)と Cu 層の成膜に使われた電気量の合計 ($TQ-Cu$)を、全ての試料について求めた。

成膜終了後、多層膜試料が成膜された面積、すなわち基板の有効面積を、デジタル顕微鏡と画像処理ソフトウェア(Motic, Images Plus)により測定した。また、作製した多層膜の定量分析を蛍光 X 線分析(SII, SEA5120)で薄膜ファンダメンタルパラメータ(FP)法により行った。この方法を用いることで、膜厚と組成を非破壊で測定することができる。1 試料中の厚さ分布を考慮して X 線照射径を 0.1 mm とし、試料面内を約 1 mm メッシュで 75 点の面分析を行った。この面分析の結果から、1 試料中の Cu と Co の含有量を算出した。この計算において、Co と Cu の密度はそれぞれ $8.96\ \text{g/cm}^3$ および $8.90\ \text{g/cm}^3$ と見なした。またこの分析結果を実際が多層構造に則して議論するために、Co 層中には Cu が共析することを考慮して、1 試料中に含まれる全ての Cu 層を合計した質量($TM-Cu$)と全ての Co 層を合計した質量($TM-Co$)を求めた。1 浴法では原理的に Co 層には不純物として Cu が混ざることが、予備実験で作製した厚付 Co 層中の Cu の濃度が 5 mass%であったため、本実験での $TM-Cu$ および $TM-Co$ の算出においても Co 層中の Cu 濃度は 5 mass%と見なした。図 3-3 に、作製した多層膜試料の厚さの面内分布の例として、試料 Q1 の結果を示す。試料の面

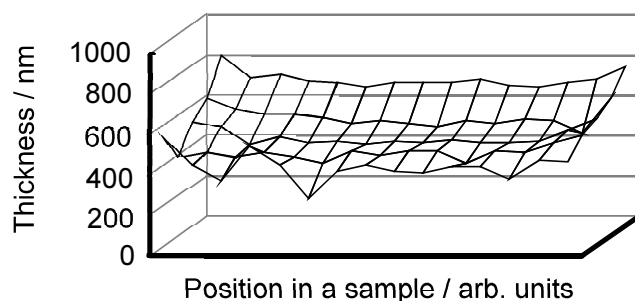


図 3-3 試料 Q1 の膜厚の面内ばらつき。3D グラフ底面の軸は、試料面内の位置を表す。蛍光 X 線法により、試料面内で 15×5 点の格子点(約 1 mm メッシュ)で測定を行った。

内で厚さばらつきがあるため、本実験の結果は質量によって議論する。表 3-2 に示した Q シリーズの電気量は、理論上、 $TM-Cu = 0.168 \text{ mg}$ および $TM-Co = 0.167 \text{ mg}$ に相当する。Q シリーズの試料は、 $TM-Cu$ および $TM-Co$ がこれらの値になることを狙って成膜を行ったことになる。以降、これらの値を $TM-Cu$ または $TM-Co$ の狙い値と呼ぶ。

3.3 実験結果

図 3-4 に、Q シリーズおよび T シリーズそれぞれにおける $TM-Cu$ と $TM-Co$ のばらつきを示す。Q シリーズのばらつきは、T シリーズよりも大幅に小さくなった。図 3-5 に、 $TM-Cu$ および $TM-Co$ を、実測した成膜面積で割った値(σ)のばらつきを示す。図 3-5 に示した値は、1 試料中の Co 層および Cu 層の平均厚さに比例する値である。Q シリーズのばらつきは、T シリーズのばらつきに比べてわずかに小さいだけであった。全試料の成膜面積の平均値は 0.735 cm^2 であり、最大および最小はそれぞれ 0.669 cm^2 と 0.846 cm^2 であった。ちなみに

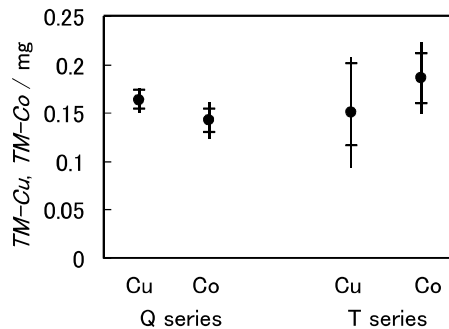


図 3-4 1 試料中に含まれる Cu 層と Co 層の質量の試料間ばらつき。グラフ中の黒点状のマーカは試料間での平均を表す。横線状のマーカは最大と最小を表す。縦線はばらつきの標準偏差の±2 倍の範囲を表す。

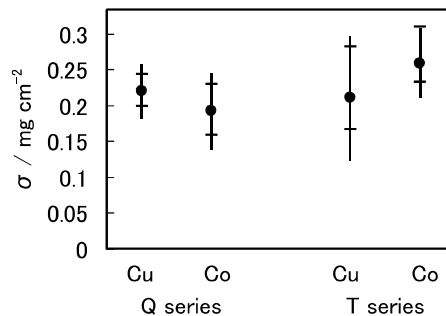


図 3-5 1 試料中の Cu 層と Co 層の質量の面密度の試料間ばらつき。このグラフは $TM-Cu$ と $TM-Co$ を成膜面積の実測値で割った値を示している。グラフ中の黒点状のマーカは試料間での平均を表す。横線状のマーカは最大と最小を表す。縦線はばらつきの標準偏差の±2 倍の範囲を表す。

第 3 章

設計値である層厚 50 nm の多層膜は図 3-5 に示された値に換算すると Cu 層が 0.224 mg/cm^3 , Co 層が 0.223 mg/cm^3 に相当する。これらの値は, *TM-Cu* と *TM-Co* の狙い値を成膜面積の目標値である 0.75 cm^2 で割った値である。

図 3-6 に, 試料 Q1 を成膜した際の電解電流を示す。成膜が開始するまでに基板がめっき液に浸漬されていたときの電流の測定値は, 無視できる程度に小さかった。最終の Cu 層の成膜終了後, 試料をめっき槽から取り出すまでのタイムラグの間に酸化電流が観察された。同様の酸化電流は Q シリーズの試料全てで観察された。なお, T シリーズでは試料取り出しのタイムラグ自体がなかったため酸化電流も生じていない。この酸化電流は, Q シリーズの試料が, タイムラグの間に部分的に再溶解したことを表している。

図 3-7 に, *TQ-Cu* と *TM-Cu* の関係と *TQ-Co* と *TM-Co* の関係を示す。Q シリーズの試料

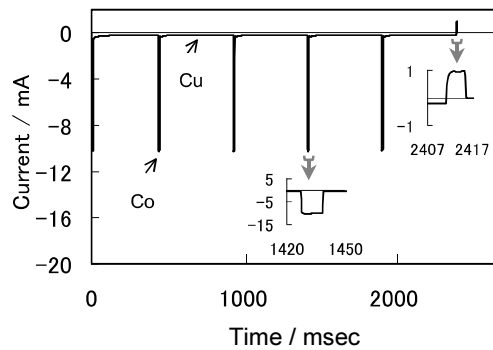


図 3-6 試料 Q1 成膜中の電流。挿入図は部分的な拡大図。左側の挿入図は Co 層成膜中の電流波形。右側の挿入図は, 成膜プログラムが終了してから試料を取り出すまでの間に観察された酸化電流の波形。

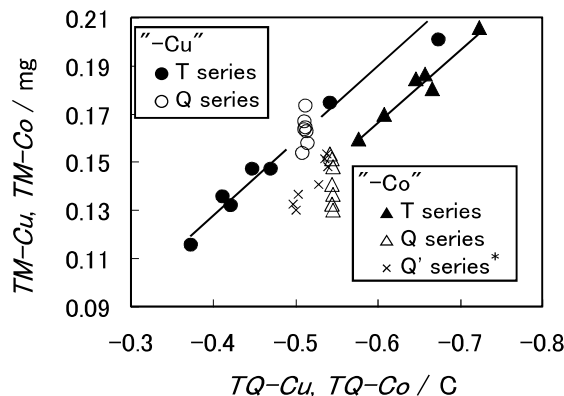


図 3-7 Co 層および Cu 層の電析量と電気量の関係。図中の線は, T シリーズの結果の近似線。*は, Q シリーズの成膜終了後に観察された酸化電流を, Co 層の電気量に含めて再計算した(*TQ-Co'*)。

第3章

については、まずは図 3-6 で示した酸化電流は除いて考える。T シリーズでは、Co 層および Cu 層の両方で成膜量と電気量が明確な比例関係を示した。また、Q シリーズの Cu 層の成膜量と電気量の関係は、T シリーズにおける比例関係と一致していた。しかし、Q シリーズの Co 層では、T シリーズにおける比例関係よりも成膜量が少なくなる傾向が見られた。タイムラグ中に生じた酸化電流によって溶解した物質を推測するため、Q シリーズの $TQ-Co$ を、酸化電流を含めて再計算した($TQ-Co'$)。Q シリーズの $TQ-Co'$ と $TM-Co$ の関係も図 3-7 に示しているが、この関係は T シリーズの $TQ-Co$ と $TM-Co$ の関係とよく一致した。

表 3-3 に、本実験の結果から計算した電流効率を示す。 $TQ-Co'$ を用いて計算した値も合わせて示した。電流効率は比較的高かった。

3.4 考察

3.4.1 試料取り出し時のタイムラグ

図 3-7 は、ナノスケールの多層膜の電析においても、電気量と電析物の質量が強く関係することを示している。また図 3-7 は、Q シリーズの試料で、試料取り出し時のタイムラグ中に観察された酸化電流は Co 層の溶解であることを示している。成膜プログラム終了時点で試料の最表層は Cu 層であったが、層の厚さは 50 nm でしかなく、また例えば辺縁部などに膜の欠陥が存在した可能性もあるため、Cu 層の下の Co 層が部分的に溶解することは起こり得る現象と考えられる。

実験の結果は、Q シリーズ成膜時の試料取り出しのタイムラグが好ましくないことを示している。成膜後に試料がめっき液中に取り残されると、試料がめっき液と反応して溶解し、その結果、膜の構造が破壊される。電気量制御法によって引き起こされる問題点とし

表 3-3 電流効率。試料間での平均値を示した。

Layer type	Series	Current efficiency / %
Cu	T	96
	Q	97
Co	T	92
	Q	85
	Q ^{a)}	89

a) 酸化電流を含めた $TQ-Co'$ を用いて計算した。

第3章

て一般化されるのは、試料取り出しのタイムラグが避け難いことである。このタイムラグの間に起こる化学反応の内容や速度はその時の条件によって変わり得るものである。電気量制御法では事前に成膜終了時刻が確定しないため、成膜プログラムの終了を確認した後でしか試料の取り出し作業が開始できない。このため、意図した最表層の成膜が終了したあと、電析された膜は必然的にめっき液中に有限時間だけ浸漬され続けることになる。このタイムラグは、例えば、試料搬送の自動機化などによって短くすることは可能であろう。一方、このタイムラグの間に起こる化学反応の内容や速度は、成膜終了後の基板電位によって制御できる可能性がある。例えば図 3-6 に示したように、本実験の条件では Cu 層の成膜中の電流は、タイムラグ中の酸化電流よりも絶対値が小さい。また、試料 Q1 のタイムラグは、Cu 層の成膜時間の 1%程度でしかなかった。もし、試料の電位が最後の Cu 層の成膜後も Cu 層の成膜電位に保たれていたなら、このタイムラグが多層構造に及ぼす影響は、Cu 層の電析量がわずかに過剰になるだけにとどまるものと考えられる。しかしこれらの対策はタイムラグの悪影響を小さくするためのものであり、タイムラグの影響を完全になくすことが困難であることには留意する必要がある。1 浴法で作製した試料がめっき液中に放置された場合、外部から観察できる電解電流がゼロであっても、外部電流として観察されない置換反応などまで止めることは不可能である。多層膜の構造に許容される誤差の大きさは、作製する多層膜の構造や用途によって変わる。例えば、本実験で作製した 50 nm の層に対して許容されるような層厚の誤差であっても、さらに薄い層を作製する場合には深刻な誤差になり得る。このため、電気量制御法を用いる際には、タイムラグの影響を小さくする対策を講じる必要があり、またこの対策は、作製する多層膜の構造およびその用途に対して許容される誤差を考慮して考える必要がある。また本実験から、この対策はタイムラグ自体を短くすることと、その間に起こる反応の内容と速度を考えて構築すべきであることが分かる。

3.4.2 成膜面積のばらつきの影響

図 3-4 および 3-7 は、電気量制御法を用いると電析量が安定することを示している。しかし、図 3-5 は Q シリーズの層の厚さが大きくばらついていることを示している。この両者のばらつきの違いは成膜面積のばらつきによって生じたものである。本実験では、基板の有効面積は同一の寸法を狙って作製したが、成膜前には面積の測定は行わず、電気量の狙い値は有効面積の狙い値に基づいて算出した。図 3-4 および図 3-5 は、この手順が電気量制御法を用いる上で不適切であったことを示しており、電気量制御法を適切に実施する

第 3 章

ためには、事前に成膜面積を正確に測定して、それに応じた電気量の設定を行うことが必要である。本実験に用いた基板はきわめて平坦性の高いものであり、そのような場合には、正確な面積測定は特に困難ではない。しかし、実際の被めっき材の表面は単純な形状であるとは限らず、必ずしも正確な面積測定ができるわけではない。面積の不正確さは、図 3-5 の Q シリーズのデータとして示したように、電着物の面密度の誤差に直結する問題である。将来的に、電気量制御法によるナノ多層膜を表面処理として実用する際には、このような面積測定の難しさが大きな技術的な課題になるかもしれない。

3.4.3 電流効率

T シリーズの成膜に用いた時間-電位制御法では、成膜速度が一定であるという前提で層の厚さの制御を行う。T シリーズでは各層の成膜時間が固定されていたため、図 3-5 に示した電着物の面密度の値は、T シリーズにおいては Co 層および Cu 層の成膜速度に比例した値になる。このため、本実験では成膜速度は試料間でばらついており、特に Cu 層の成膜速度のばらつきは大きかったことが分かる。図 3-4 と図 3-5 を比較すると、T シリーズのばらつきは両者でほとんど差がなく、Q シリーズでは顕著に表れた成膜面積のばらつきの影響が T シリーズでは成膜速度のばらつきに埋もれてしまっている。このような成膜速度が不安定な条件下でも電気量制御法は電析物の量を安定させることができたことは注目に値する。表 3-3 に示したように本実験では電流効率が比較的高く、また、図 3-7 から電流効率の安定性も比較的高かったことが分かる。電気量制御法は、電流効率が 100%、あるいは少なくとも一定であることを前提とした方法である。しかし、電気量制御法自体に電流効率を一定にするような効果があるわけではない。もし電流効率が不安定であれば、精密な電気量制御を行っても、電析物の量は安定しないことになる。このため電気量制御法は十分に電流効率が安定する電析条件において実施することが重要である。

本実験では、Q シリーズの電気量の設定値は電流効率が 100%と仮定して算出した値であった。このため表 3-3 に示した Q シリーズの電流効率は、*TM-Cu* および *TM-Co* の狙い値に対する実際の電析物の量の誤差を表していることになる。電気量制御法では、電気量の設定に電流効率をフィードバックすることで、さらに電析物の量を正確に制御できる。しかし、ナノスケールの多層膜では、正確な電流効率を求めることはそれほど簡単ではない。表 3-3 に示した電流効率は Co 層に含まれる Cu の濃度を推定して計算した暫定的な値である。多層膜中のナノレベルの厚さの各層の組成や電析量を正確に測定することは技術的に非常に難しいが、この問題はまた、多層膜の構造と物性の関係を調べることも難しく

第3章

している [36]。この点については今後も検討の必要があるが、実用的な観点では多層膜の構造を解明するよりも有用な物性を得ることのほうが重要である。本実験の結果は、電気量制御法が電析物の量を安定化させるのに有効であることを示した。電気量制御法を使うことで、理論計算によってかなり正確に電析物の量を制御できるため、事前の成膜速度の測定などを行う必要もなくなり、多層膜の作製を簡便化することもできる。このため、電流効率が十分安定した条件に電気量制御法を適用して実験を行い、理論的に予測される多層構造と物性の関係を調べることによって、実用性の高い電析膜の物性の制御の可能性を探索できるものと考えられる。

3.5 結言

電位規制法で、なおかつ層厚を電気量によって制御する電気量制御法について、ナノスケールの多層膜電析における効果を調べた。電気量制御装置を使って正確な電気量制御法を実施し、従来型の時間-電位制御法と比較した。これにより以下の結果が得られた。

- ・ 成膜速度が大きく変動するような条件下でも、電気量制御法を用いることで、電析量を安定化させることができる。
- ・ 電気量制御法では、意図した成膜が終了する予定時刻が確定しない。このため、成膜が終了してから試料を取り出すまでに、試料がめっき液中に浸漬されている状況が生じる。このタイムラグの間に、試料の一部の酸化溶解が見られた。
- ・ 電気量制御法で成膜量を安定化させても、成膜面積のばらつきがあると、それによって層の厚さにばらつきが生じる。

これらに加え、本実験でわかった電気量制御法を実施する際に留意すべき技術的な要点についても考察を行った。以降では、本章で得られた知見を利用して、電気量制御法による多層膜作製を行っていく。

第4章 電解電流計測・解析システムの開発と 多層膜電析への応用

第4章 電解電流計測・解析システムの開発と

多層膜電析への応用

4.1 緒言

1 浴法による多層膜の作製は、ドライプロセスと比較すると低コストで手軽に実施できる方法であるが、その反面、複雑な電気化学反応過程によって進行する成膜であるため、精密な多層構造を正確に制御することに有利なわけでない。ドライプロセスで作製した同種の多層膜と比べて、めっき法で作製した多層膜の特性は劣ることが多く、めっき法で作製した多層膜の内部構造の解析も行われている [36]が、1 浴法の問題点は未だ明確にはなっていない。

1 浴法による多層膜作製技術を深化させるためには、成膜中に起こる電気化学反応の詳細な把握が必要である。電流解析は電気化学反応の調査によく用いられる手法であり、電位規制法による多層膜電析の解析にも用いられている [32]。しかし、高速かつ高分解能で電流を計測するとデータ量が相乗的に増加するため、これまでは1回の多層膜電析の全体の電流を詳細に解析することは困難であった。そこで我々は、多層膜電析の解析を目的とした、電解電流の高速－高分解能な長時間計測と、その解析を行うシステムを開発し、このシステムによって、電気量制御法による多層膜電析時の電解電流の解析を試みた。本章ではこの結果について述べる。

4.2 実験方法

4.2.1 多層膜の作製

本実験では、機械特性や電磁気特性で注目されているナノ材料である Co/Cu 多層膜の成膜を行った。表 4-1 に成膜に用いためっき浴条件を示す。この条件は、表 3-1 に示した第 3 章のめっき浴条件とは温度が異なるが、これはめっき液の温度を安定させる目的で、室温より若干高くなるようにめっき液を加温したためである。成膜基板には導電層として 50 nm の Cr 層に続いて 200 nm の Au 層を蒸着した Si ウエハを用いた。適当な大きさに切り出した後、粘着テープでマスキングして実験に用いた。成膜有効面積は 0.655 cm^2 であった。

表 4-1 めっき浴の条件

Co(SO ₃ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O	0.62 mol dm ⁻³
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.0084 mol dm ⁻³
Liquid volume	0.3 dm ³
Temperature	35-38 °C
Agitation	None
pH	1.7 (nonadjusted)

表 4-2 成膜プログラム

Step No.	Q^a /mC	E^b /V	Note
-	-	0.00	Initial
1, 3, 5, ...39	9.537	-0.95	Co, 5 nm
2, 4, 6, ...40	8.914	-0.55	Cu, 5 nm
41, 43, 45	92.25 ^{c)}	-0.95	Co
42, 44, 46	92.25 ^{c)}	-0.55	Cu
47	-	-0.75	Final

a) 電気量。b) Ag/AgCl 参照電極に対する基板電位。c) ステップ 41~46 は保護層の成膜で、この値は Co 層では 48.36 nm, Cu 層では 51.74 nm に相当する。

この基板を、純水および希硫酸洗浄した後に成膜に用いた。めっき槽にはガラスビーカーを用い、対極には Pt 板を用いた。参照電極は塩橋を介して接続した飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。表 4-2 に電析プログラムを示す。成膜開始までの数秒間、基板はめっき液中で初期電位(0.00 V vs. Ag/AgCl)に保たれていた。その後ステップ No. 1~40 により、1 層が 5 nm の Co 層および Cu 層を交互に 20 周期成膜した。引き続いて、ステップ No. 41~46 により、保護層として 1 層がほぼ 50 nm の Co 層および Cu 層を 3 周期成膜した。ステップ No. 1~46 で、奇数のステップ No. が Co 層、偶数のステップ No. が Cu 層の成膜である。これらの多層構造の成膜ステップが終了した後、めっき浴から取り出されるまでの数秒間は、ステップ No. 47 により、試料の電位は終了電位(-0.75 V vs. Ag/AgCl)に保たれていた。試料はめっき浴から取り出した後、純水洗浄して乾燥させた。Co 層および Cu 層の成膜電位は、カソード分極曲線に基づいて決めた。各層の厚さは電析に使われた電気量で制御した。電気量の設定値は理論計算により求めたが、この理論計算は、各層が純金属であり、かつ電流効率が 100%であることを前提として行った。基板電位はポテンショスタット(北斗電工, HA-501G)を用いて制御し、成膜プログラムは第 2 章に示した電気量制御装置によって実行した。なおカソード分極曲線の測定では関数発生器(北斗電工, HB-105)によって分極プロ

第 4 章

グラムを実行し、基板の浸漬電位から -0.05 V/min の速度で基板の電位を走査して電解電流の測定を行った。

多層膜試料の成膜中に、後述する計測システムにより 0.1 msec 間隔で電流の測定を行った。測定されたデータは、同じく後述する解析システムで処理した。多層膜中の 1 層の成膜中の電流の挙動を調べ、また全ての層について成膜時間と成膜に使われた電気量を求めた。多層膜試料の断面を、クロスセクションポリッシャ(日本電子, SM-09010)によるイオン研磨で作製し、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM ; 日立, S-5200)で観察した。なお、この観察用断面を作製する際に、各種の治具上にホットワックスにて試料を固定するために、観察した試料は、何度か $120\sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度に加熱されている。また観察した断面は、標準的な工程として、機械的な切断および研磨の後に、イオン研磨で仕上げられた面である。

4.2.2 電解電流計測システムの概要

実験に使用した装置を図 4-1 に示す。電流の測定には 6-1/2 桁デジタルマルチメータ(アジレント, 34411A)を用いた。このマルチメータは測定値とともに測定周期にも高い分解能を持つため、電気量の解析に適している。このマルチメータにより、ポテンショスタットの電流モニタ端子の出力電圧信号の測定を行った。測定されたデータは、一時的にマルチメータの内部メモリに蓄え、パーソナルコンピュータ(PC)により周期的に読み出しを行う。デジタルマルチメータはそれ自体が独立した計測装置であり、また十分に高速なイン

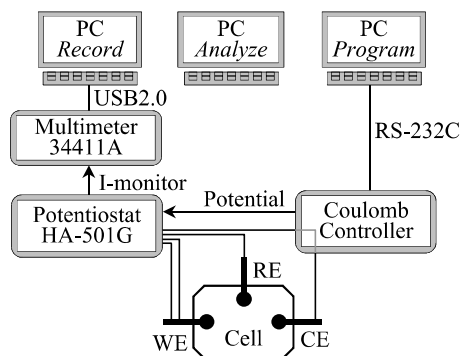


図 4-1 実験装置の概略。電気量制御装置(coulomb controller)がめっき浴を流れる電流を監視しながら成膜プログラムを実行する。マルチメータおよびそれに接続された PC によって計測システムが構成され、成膜中の電流を高分解能で測定・記録する。

第 4 章

ターフェースを備えるため、この方法によって PC の処理速度の影響を受けずに連続測定が可能となる。このシステムの測定周期の最小値は 20 μsec であり、この最小の測定周期であっても、数時間の連続測定が可能である。

4.2.3 電解電流解析システムの概要と解析法

解析ソフトウェアを自作し、測定した電流データの解析に用いた。測定したデータ全体(オリジナルデータ)は多数のデータ点を含むため、1つのグラフとして表示して解析することはほぼ不可能である。このため、この解析ソフトウェアは、まず、オリジナルデータの中から波形の概要を表すデータ点の抽出を行う。この抽出されたデータ(概形データ)は、オリジナルデータの波形から特徴的な点を探すのに用いることができる。一般に、電解電流に生じる変化は、A)過渡現象として生じる急激な変化と、B)定常状態のゆらぎによる緩慢な変化が予測される。多層膜の作製では、例えば基板電位の切り替えが A)に該当し、めっき液の対流のゆらぎが B)に該当する。

A)の急激な変化を抽出するために、解析ソフトウェアは、曲率が大きいデータ点の抽出を行う。あるデータ点と、その前後のデータ点の平均値との差を計算し、その差が閾値より大きくなるデータ点だけをオリジナルデータから抽出する。本実験では、このプロセスによって抽出されるデータ点の数の目標値を 10000 点とした。解析ソフトウェアは、抽出されるデータ点数が目標値に近くなるように、前述の閾値を自動的に算出する。

B)の緩慢な変化を抽出するために、解析ソフトウェアは、オリジナルデータの間引きを行う。このプロセスは、オリジナルデータからランダムにデータ点を抽出することで実施する。仮に一定間隔での再サンプリングを行うと、測定されたデータの波形と再サンプリング周期との干渉によって、繰り返し雑音と呼ばれるノイズが生じる恐れがあるが、ランダムサンプリングを行うことでこれを回避できる。このプロセスによって抽出されるデータ点の数の目標値も 10000 点とした。

解析ソフトウェアは、A)と B)で抽出されたデータ点を合わせて 1つの概形データを作成する。図 4-2 に示すように概形データのグラフを表示し、ユーザはこのグラフ中の任意の点を指定することができる(注目点)。この注目点をインデックスとして、オリジナルデータ中の注目点を含む一部を抜き出すことができる。この機能により、オリジナルデータ中の特定の箇所を詳細に解析することができる。また、解析ソフトウェアは、指定した 2つの注目点の間でオリジナルデータの積算を行う機能を持つ。成膜プログラムのステップの

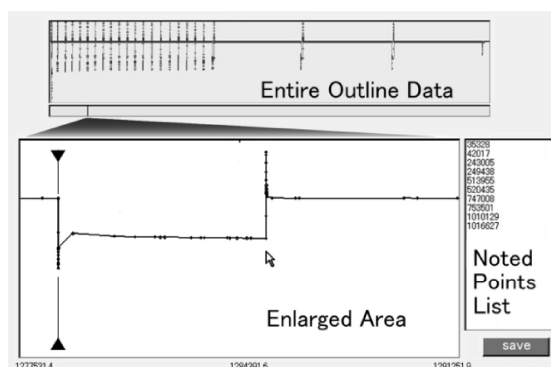


図 4-2 解析ソフトウェアのウィンドウのイメージ。測定した膨大なデータ点から、本図のような概形グラフを作製する。ユーザは、拡大エリア中でグラフの任意の点を注目点として指定でき、その後、この注目点を使って詳細な解析が実施できる。この図に示した波形は本実験で測定した電流の概形データのグラフである。グラフの垂直軸は電流に比例した任意単位で上側が酸化、下側が還元に対応する向きになっている。横軸はオリジナルデータの順番を示し、時間に対応する。

切り替え点を注目点として選択することで、各層の成膜に使われた電気量を算出し、また注目点の間隔から成膜時間を算出することができる。

4.3 実験結果

図 4-3 にカソード分極曲線を示す。Cu の還元は 0.00 V vs. Ag/AgCl 近辺で開始し、その後、限界電流に到達した。一方、Co の還元は -0.70 V vs. Ag/AgCl 近辺で開始し、電流は単調に増加した。このため図 4-3 から、表 4-2 に示した Cu 層の成膜電位では Cu イオンの拡

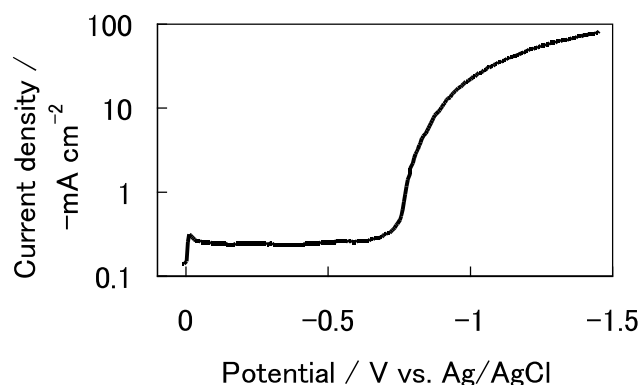


図 4-3 本実験に用いためっき液のカソード分極曲線。基板電位を -0.05 V/min で走査して測定した。

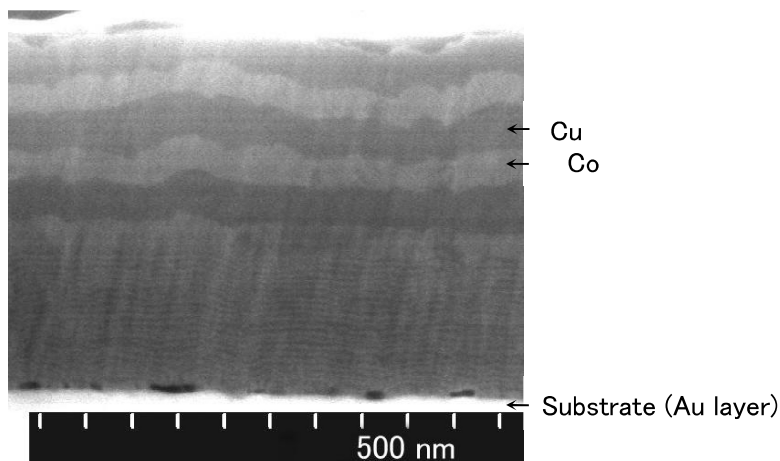


図 4-4 作製した多層膜の断面の FE-SEM 像。

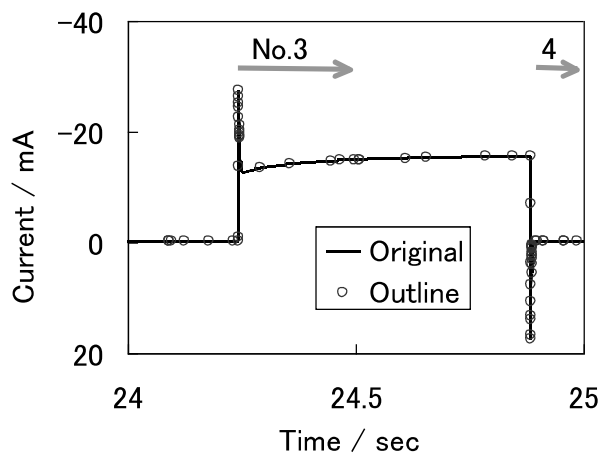


図 4-5 多層膜試料成膜中の電流。5 nm の Co 層の成膜であるステップ No. 3 前後での、オリジナルデータと概形データのグラフを示している。

散が律速となり、また Co 層の成膜電位では活性化反応が律速となっていることが分かる。図 4-4 に作製した試料の断面観察像を示す。基板と多層膜の界面に多少のボイドが見られるが、設計に近い多層構造が得られている。

図 4-5 は、解析システムによって生成された概形データと、それに対応するオリジナルデータのグラフである。本実験でオリジナルデータのデータ点数は 1.5×10^7 であった。概形データのデータ点数はオリジナルデータのほぼ 0.16% であったが、オリジナルデータの

第 4 章

概形と細部をよく描出できている。各層の成膜に使われた電気量を算出したところ、誤差は表 4-2 に示した設定値に対して 0.5%以下であった。この誤差は電気量制御装置の許容誤差範囲内である。解析システムを用いて、ステップ No. 1~40 の 5 nm の層の成膜に要した時間を算出し、図 4-6 に示した。Co 層の成膜時間は安定していたが、Cu 層の成膜時間は不安定であった。各層の成膜に使われた電気量は一定であったため、図 4-6 は、Co 層の成膜中の電流は安定していたが、Cu 層の成膜中の電流は不安定であったことを示している。

図 4-5 に示したように、基板電位の切り替え時に、オーバーシュートによって生じる電流のピークが観察された。同様のピークは、成膜中のすべての成膜電位の切り替え時に生じていた。図 4-7 はステップ No. 3 の Co 層の成膜初期の電流波形である。Co 層の成膜初期の電流ピークは、複数の過渡変化が重なり合ったような複雑な形状であった。図 4-8 は、ステップ No. 4 の Cu 層の成膜初期の電流波形である。Cu 層の成膜開始時の電流ピークの

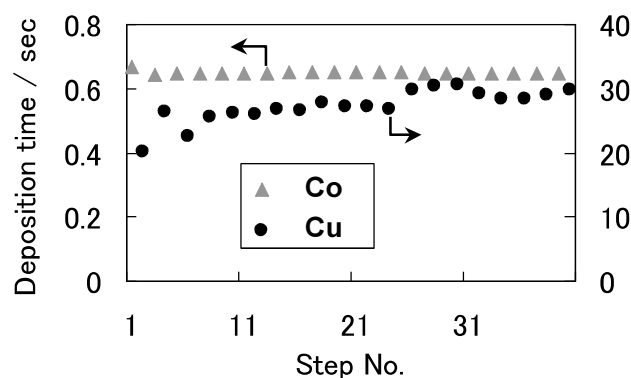


図 4-6 ステップ No. 1~40 の 5 nm の層の成膜時間。

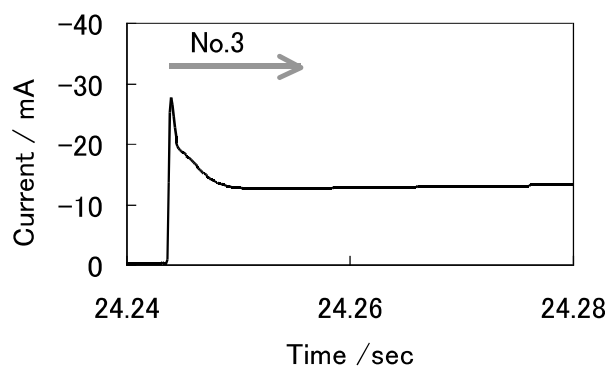


図 4-7 ステップ No. 3 (5 nm の Co 層成膜) 初期の電流の変化。

第 4 章

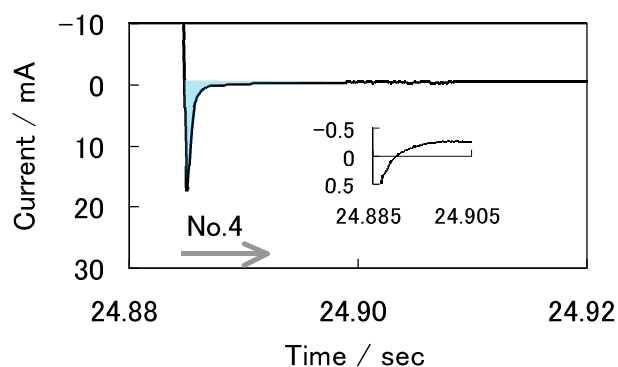


図 4-8 ステップ No. 4 (5 nm の Cu 層成膜) 初期の電流の変化。

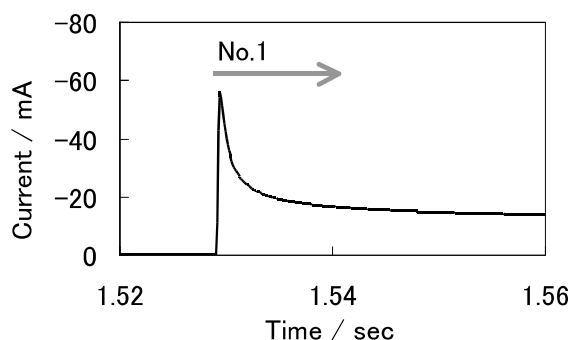


図 4-9 ステップ No. 1 (最初の 5 nm の Co 層成膜) 初期の電流の変化。

形状は比較的単純であった。図 4-8 で、横軸が 24.904 sec の時のほぼ安定した電流をベースラインと見なすと、電流ピークの面積(図 4-8 中で青塗り部分)は $13.6 \mu\text{C}$ であった。No. 2～40 のうち、5 nm の Cu 層の成膜開始時の電流ピークを同様の方法で調べたところ、その面積は $P_{\text{Cu}} = 13.1 \pm 0.8 \mu\text{C}$ でほぼ一定であった。また、No. 42, 44 および 46 の厚い Cu 層の成膜開始時の電流ピークの面積は 13.8, 14.2 および $13.9 \mu\text{C}$ であり、これらは 5 nm の Cu 層の場合の P_{Cu} とほぼ同様であった。Co 層の成膜初期の電流ピークについては、図 4-7 に示したように形状が複雑であったため面積を測定していないが、No. 1 を除いたすべての Co 層において、成膜初期の電流ピークの大きさや形状は、ほぼ図 4-7 と同様であった。No. 1 の Co 層成膜初期の電流波形を図 4-9 に示す。この電流ピークは、図 4-7 に示したものよりかなり大きかった。No. 47 の終了ステップ開始時の電流ピークを図 4-10 に示す。このステップ No. 47 の開始時に基板電位は Cu 層の成膜電位から Co の平衡電位の近傍へと切り替えられる。図 4-10 に示された電流ピークの面積(図 4-10 中で青塗り部分)は横軸 1496.517 sec をベースラインと見なして、 $5.43 \mu\text{C}$ であった。

第 4 章

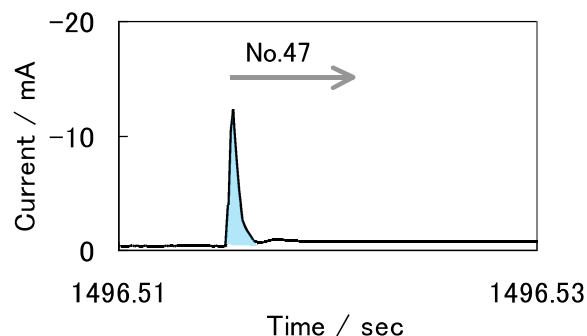


図 4-10 ステップ No. 47 (成膜プログラムの終了ステップ) 初期の電流の変化。

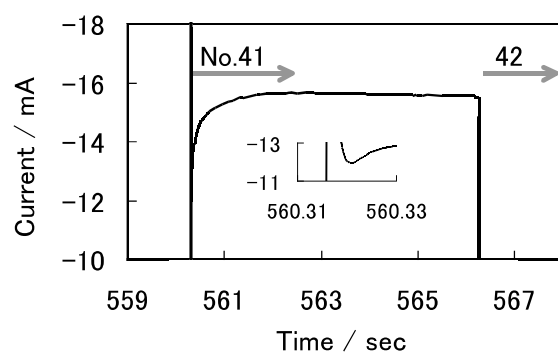


図 4-11 ステップ No. 41 (保護層最初の 50 nm の Co 層成膜) の電流の変化。

Co 層の成膜時間は図 4-6 に示したとおり比較的安定していたが、図 4-5 から分かるように、Co 層 1 層の成膜中の電流が一定であったわけではない。図 4-5 で、Co 層の成膜初期の電流ピークの後に電流は徐々に増加し、ステップ No. 3 の終了時点まで電流は増加し続けていた。同様の振舞いはすべての Co 層の成膜で観察された。図 4-11 に No. 41 の厚い Co 層成膜時の電流波形を示す。図 4-11 で電流はステップ開始時のピーク直後に極小となり、その後 1 sec 以上かかってほぼ一定となった。この間に、電流は約 30%増加している。一方、Cu 層の成膜中の電流の変化はランダムであり、各 Cu 層の間で共通するような変化の傾向を見出すことはできなかった。

4.4 考察

本実験では、層厚の制御に関する予備実験を行うことなく、設計どおりの多層構造を作製することができた。これは電流効率が比較的高かったことを示している。一般に 1 浴法

第 4 章

では成膜時間により層厚が制御されることが多く、そのため電位制御法では、予備実験により特定の成膜電位における成膜速度を見積もり、この成膜速度と狙いの層厚から、各層の成膜時間を決定する。しかし、図 4-5 や 4-6 から分かるように、Co 層および Cu 層のいずれの成膜においても電解電流は一定ではなく、このため成膜速度も一定ではなかった。このことから、成膜速度の変動の影響を避けることができる電気量制御法は、予備実験により成膜速度を求める方法よりも、多層成膜に適していると言える。特に、図 4-6 から分かるように Cu 層の成膜速度の再現性はかなり低い。Cu 層の成膜は Cu イオンの拡散が律速となっていたため、成膜速度は Cu イオン拡散層の状態やめっき液の対流のゆらぎの影響を強く受けたものと思われる。なお、本実験の条件では、5 nm の Cu 層を成膜することで生じるめっき液中の Cu イオン濃度の低下は、理論上 $2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度にすぎない。このため、めっき液中の Cu イオン濃度の変化は十分に小さかったと言える。

本実験で基板電位の切り替え時に観察された電流ピークは、電解に関与するファラデー電流と電解に関与しない非ファラデー電流の両者を含んでいると考えられる。図 1-2 に示した電極近傍の微視的状況のモデルで考えると、前者のピークは電極近傍の拡散層の変化によって生じ、後者のピークは電気二重層の放充電によって生じると解釈できる。電気量制御法においては、非ファラデー電流は直接的な誤差となるため、電気二重層の容量を見積もっておくことは重要である。ステップ No. 47 の初期の電流ピークから電気二重層の容量の見積もりを試みる。この No. 47 の初期の電流ピークにもファラデー電流と非ファラデー電流の両者が含まれている可能性がある。しかし、図 4-3 から、ステップ No. 47 の電位である $-0.75 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ における定常電流は、めっき液中の Co イオンの濃度に対して十分に小さいことが分かる。また Cu イオンの還元もすでに限界電流に達していることから、成膜基板周辺の Co イオンおよび Cu イオンの拡散層の状況は、ステップ No. 46 と No. 47 の間でほとんど変化しない。このため、ステップ No. 47 初期の電流ピークにはファラデー電流の過渡現象に伴う変化はほとんど含まれておらず、ほぼ非ファラデー電流によって生じているピークであると見なせる。このピークの面積を、ステップ No. 47 開始時の基板電位の変化幅 (0.20 V) で割ると、電気二重層の容量は $C_d = 27 \mu\text{F}$ と推測できる。もし電気二重層の容量がこの値で一定であったとすれば、Co 層と Cu 層の成膜電位の切り替え時の電位の変化幅が 0.40 V であったことから、各層の成膜開始時に流れる非ファラデー電流は $P_{es} = 11 \mu\text{C}$ の電気量になるはずである。Cu 層の成膜初期のピーク面積 $P_{Cu} = 13.1 \pm 0.8 \mu\text{C}$ はこの値に近く、このことから、Cu 層成膜時の電気二重層の容量も $C_d = 27 \mu\text{F}$ 程度であっ

第 4 章

たと推測できる。 $P_{Cu} = 13.1 \pm 0.8 \mu C$ も $P_{es} = 11 \mu C$ も、表 4-2 に示した電気量の約 0.1%にすぎず、本実験では電気二重層の放充電の影響は十分に小さかったものと見なせる。図 4-7 に示した Co 層の成膜初期の電流ピークの形状は、図 4-8 に示した Cu 層の成膜初期の電流ピークを正負反転させた形状で大きさが近い成分を含んでおり、このことから、Co 層の成膜初期においても、No. 1 を除けば、非ファラデー電流の量は、おそらく $P_{es} = 11 \mu C$ 程度であったものと考えられる。また、図 4-7 の電流ピークの全体を考えても、その面積は P_{es} あるいは P_{Cu} の数倍程度に過ぎず、これも本実験においては十分に小さいと見なせる。

図 4-4 に示したように、保護層として厚付した Co 層および Cu 層のうねりはかなり大きかった。このため、カソードの幾何学的な面積は、成膜とともに増加したものと考えられる。しかし、Cu 層の成膜初期に見られた電流ピークの面積は、ステップ No. 42, 44 および 46 を含めても、ほとんど変化が見られなかった。このことから、図 4-4 に見られる程度のうねりは、電気二重層の実効的な面積にはほとんど影響しないのかもしれない。

Cu 層の成膜初期に見られたピークの面積 $P_{Cu} = 13.1 \pm 0.8 \mu C$ は、本節で推測した $P_{es} = 11 \mu C$ よりも若干大きい。この若干の差異は、単なる実験誤差か、あるいは電気二重層容量の変化によるものかもしれないが、もう 1 つの要因として、酸化電流によってもたらされた可能性も考えられる。Cu 層の成膜が開始する時点で基板の表面は Co 層であり、またその時の基板電位は Co の還元電位よりも正側にある。このため、基板最表面となっていた Co 層の一部が溶解した可能性はある。しかし、 P_{Cu} が小さく、また P_{Cu} と P_{es} の差も小さいため、この酸化電流はもし存在したとしてもかなり小さかったと思われる。Co の再溶解は Cu イオンとの置換反応によっても起こる可能性があるが、本実験ではこれらの現象の有無を確認することは困難であった。Co の溶解現象も多層構造の誤差要因となり得るため、今後、何らかの手段によって検証されるべきであろう。

図 4-9 に示したステップ No. 1 のピークは他のステップよりもかなり大きかった。これは、基板電位の変化幅が他よりも大きかったことが 1 つの要因となっている。このピークはおそらく Cu イオンの拡散層が形成されていく過程でのファラデー電流の変化も含んでいる。もし、図 4-4 に見られるボイドが成膜の最初から存在していたのならば、その影響は電気二重層の面積の変化として電流の変化に影響をおよぼしたであろう。しかし、ファラデー電流の変化などの影響により、ボイドの影響を確認することは困難であった。

Co 層の成膜開始時の電流ピークは、ステップ No. 1 を除いて、図 4-7 に示したように複雑な形状であったが、この原因は、Co イオンの拡散層の形成に伴うファラデー電流の変化

第 4 章

であると考えられる。活性化反応過程が律速である場合でも、電解電流が比較的大きければ、拡散層の両端の濃度差が増加していくことで、定常状態に至るまでの間に電解電流は若干減少することになる。このため、図 4-7 に示した電流ピークは、このファラデー電流の過渡現象と、非ファラデー電流である電気二重層の充電が重なりあったものであると考えられる。図 4-7 から、ファラデー電流の過渡現象は、概ね 10 msec 未満の時間で収束するものと見られるが、図 4-11 に示したように、その後、電流は比較的長時間にわたって増加し続ける。Co 層の成膜が活性化反応によって律速されていることを考えると、この電流の増加は過電圧の変化によって生じたものと予想される。図 4-3 から考えると、図 4-11 に示された電流増加は 0.03~0.05 V 程度の過電圧の変化に相当する。この過電圧の変化は、カソード表面の変化に基づいたモデルで考えることができる。Co 層の成膜初期にはカソードの表面は Cu であり、Cu と Co のヘテロ接合のために Co の析出に必要な過電圧の絶対値が大きくなる。その後 Co 層が徐々に形成されていくのに伴って Co の析出に必要な過電圧は小さくなっていき、その結果電流が増大する。このモデルに従うと、図 4-5 および 4-11 から、Co 層の厚さが 5 nm に達しても Co の析出には余分な過電圧を要していたことが導かれる。極端なケースとして、層厚が 5 nm に至るまで Co 層が不連続で、その下にある Cu 層がわずかに露出し続けていたということも考えられるが、本実験ではそのような Co 膜の不連続性は確認されていない。この電流変化に関して検証するためには、今後、様々な観点から多層膜の構造の評価を行う必要があるだろう。このモデルで考えると、Co 層の上に Cu が析出する場合にも、同様に、より大きな過電圧が必要なことになる。しかし、Cu 層の成膜は Cu イオンの拡散により律速されるため、図 4-3 から分かるように、Cu 層の成膜電位が多少変わっても電流は変化しない。このため仮に Cu 層の成膜時に基板組成の変化に伴って多少の過電圧の変化が起こったとしても、それによって電流変化は生じないことになり、本実験の結果と矛盾しない。

4.5 結言

電解電流を高速—高分解能で測定し、解析するシステムを開発した。このシステムにより、Co/Cu 多層膜の電析中の電流を計測し、解析を行った。この解析により、以下の結論を得た。

- ・ 電氣量制御法で Co/Cu 多層膜を作製すると、1 試料中の Co 層の成膜時間は安定しているが、Cu 層の成膜時間は不安定である。

第 4 章

- Co 層成膜中の電流は一定ではなく、1 層の成膜中に徐々に増加する。
- 基板電位を切り替えるごとに、オーバーシュートによる電流ピークが発生する。
- この電流ピークに含まれる非ファラデー電流は、5 nm の層厚に対しては十分に小さいと推測される。

本システムにより、実際の多層膜成膜時の電流を詳細に解析でき、その結果、多層構造に影響をおよぼす可能性のある注目すべき現象をいくつか検出することができた。このシステムを用いて、今後も多層膜電析技術の解析を進めていく。

第5章 電気量制御による多層構造の改善

第5章 電気量制御による多層構造の改善

5.1 緒言

前章までに述べた各種の開発および実験により、電気量制御法を適切なプロトコルで実施することで、電位規制法で多層膜を作製する際に、電析量も正確に制御できることが分かった。また、Co/Cu 多層膜を作製する際に、電気量制御法の誤差の要因となる非ファラデー電流は5 nm程度の層厚に対しては無視できる程度に小さいと考えられるが、Co層およびCu層の成膜時の電解電流はいずれも不安定であることが分かった。これらの実験結果は、従来型の、成膜時間により層の厚さを制御する電位規制型の多層成膜(時間-電位法)ではナノレベルの多層構造を正確に制御することが難しいことを示しており、また、この問題が電気量制御法で改善されることを示唆している。ナノ材料である多層膜の物性は層厚に強く依存するため、このような構造制御性の向上は、成膜法の改善として重要な意義がある。しかしこの多層構造の改善について、多層構造の直接観察による検証は未だ行われていなかった。そこで本章では、電気量制御法と時間-電位法で同一の構造を狙って作製した多層膜の、多層構造の直接観察による比較を試みた。また、観察した多層構造を第4章で述べた電解電流計測・解析システムによる電解電流の解析結果と照らして、電気量制御法の効果を検証した結果について述べる。

5.2 実験方法

実験にはCo/Cu多層膜を用い、電気量制御法と時間-電位法によって試料を作製した。成膜基板には導電層として50 nmのCr層に続いて200 nmのAu層を蒸着したSiウエハを用いた。適当な大きさに切り出した後、有効面積がおおよそ $1.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ となるように粘着テープでマスクングして成膜基板に用いた。基板の有効面積は、デジタル顕微鏡および画像処理ソフトウェア(Motic, Images Plus)を用いてあらかじめ実測した。この基板を、純水および希硫酸洗浄した後に成膜に用いた。めっき槽にはガラスビーカーを用い、対極にはPt板を用いた。参照電極には塩橋を介した飽和Ag/AgCl電極を用いた。表5-1にめっき浴の条件を示す。成膜基板の電位はポテンショスタット(北斗電工, HA-501G)で制御した。Co層は $-0.95 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、またCu層は $-0.55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で成膜を行い、1層の厚さが

表 5-1 めっき浴の条件

Co(SO ₃ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O	0.62 mol dm ⁻³
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.0084 mol dm ⁻³
Liquid volume	0.3 dm ³
Temperature	35–38 °C
Agitation	None

表 5-2 5 nm の層を作製するための電析条件

Layer type	Sample T	Sample Q
Co	0.649 sec	14.55 mC/cm ²
Cu	27.2 sec	13.60 mC/cm ²

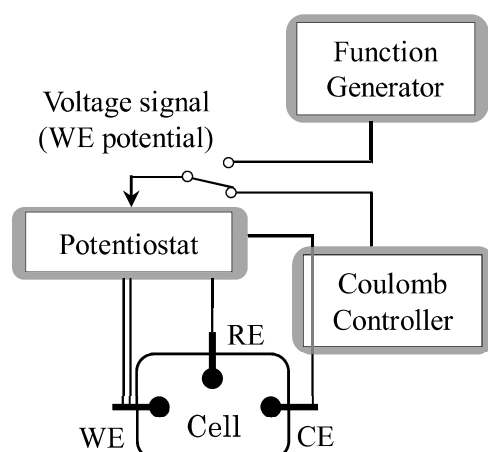


図 5-1 成膜装置の概要。試料 Q の成膜には電気量制御装置 (coulomb controller) を用い、試料 T の成膜には関数発生器 (function generator) を用いた。本図では省略しているが、第 4 章に示した電流計測システムも接続されている。

5 nm で 20 周期の多層膜を作製した。Co 層から成膜を開始し、最終となる 40 層目の Cu 層の成膜に引き続いて、保護層として Co 層を厚付した。この条件で、電気量制御法(試料 Q) および時間-電位法(試料 T)で試料を作製した。成膜に用いた装置を図 5-1 に示す。また電析条件を表 5-2 に示す。

試料 Q：成膜の制御は電気量制御装置によって行った。電気量制御装置が電解電流をモニタして、通過した電気量が設定値に到達するごとに出力電圧信号を切り替えることで基

第 5 章

板電位が変調される。電気量の設定値は電流効率および各層の純度が 100%との前提で行った理論計算で求めた値である。この値は表 5-2 に示してあるが、実際には、表 5-2 に示した値と実測した基板の有効面積の積を電気量の設定値としている。なお、本章に示す試料 Q は、第 4 章において電流の解析を行った試料と同一のものである。

試料 T：成膜の制御は関数発生器(北斗電工, HB-105)で行った。表 5-2 に示した試料 T の Co 層および Cu 層の成膜時間は試料 Q の成膜結果から決めたものであり、試料 Q の Co 層および Cu 層の成膜時間の平均値である。関数発生器により、成膜時間が表 5-2 に示した設定値に到達するごとに基板電位を変更して成膜を行った。

成膜中の電解電流は、第 4 章に示した計測・解析システムで 0.1 msec 周期で測定し、解析を行った。この解析により、試料 Q および試料 T の、すべての層の成膜時間あるいは成膜に用いられた電気量を求めた。解析の方法は第 4 章に示したとおりである。また、第 4 章に示した電解電流の解析例は、本章における試料 Q の電解電流の解析結果である。

試料の断面をクロスセクションポリッシャ(日本電子, SM-09010)で作製し、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM; 日立, S-5200)で観察した。

5.3 実験結果と考察

図 5-2 に、断面観察結果を示す。基板との界面に若干のボイドがみられるが、ナノ多層構造が確認できる。ボイドの発生原因については明らかになっていない。試料 T では基板

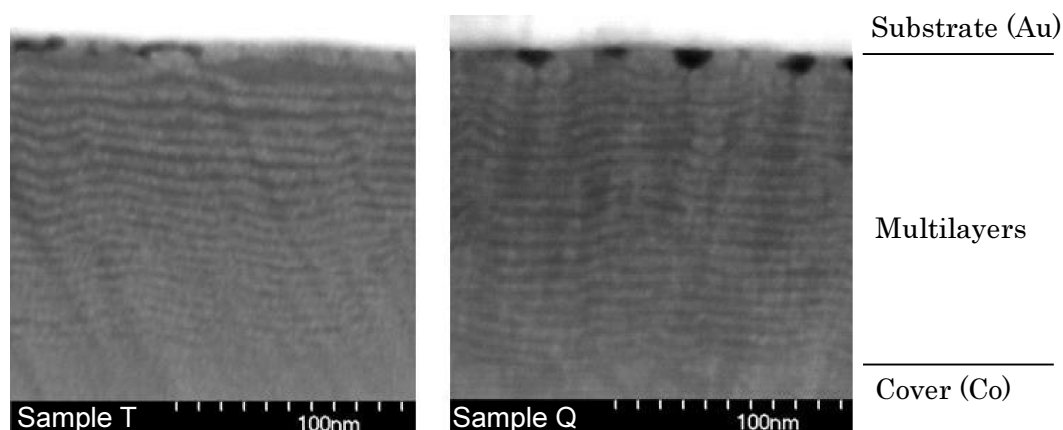


図 5-2 作製した試料の断面。より暗い色の層が Cu 層，より明るい色の層が Co 層。

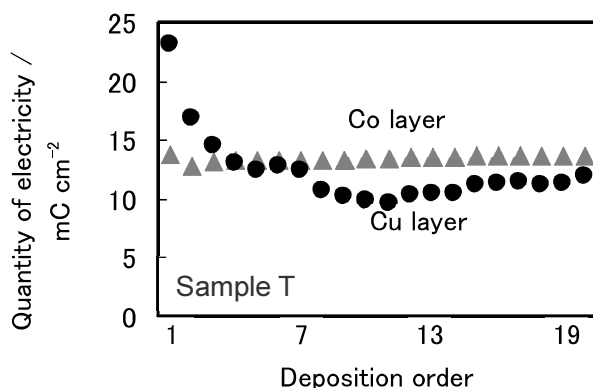


図 5-3 試料 T を成膜した際に各層の成膜に使われた電気量。各層の成膜時間は Co 層および Cu 層のそれぞれで一定とした。横軸左が基板に近く、右が最表面に近い層。

に近い側で層が厚く、保護層に近い側で層が薄くなっていた。これに対し、試料 Q では層厚はほぼ一様であった。図 5-3 に、試料 T の各層の成膜に使われた電気量を示す。測定された電気量を成膜面積の実測値で割った値を、層の積層順に対してプロットしている。積層順は、Co 層および Cu 層のそれぞれで基板に近い方(図 5-2 で上側)を 1、最表面に近い方(図 5-2 で下側)を 20 としている。Co 層の成膜に使われた電気量はほぼ一定であったが、Cu 層の成膜に使われた電気量は大きく変動していた。試料 T では図 5-2 に示した層厚の変化傾向と図 5-3 に示した電気量の変化傾向が一致しており、このことから、層厚のばらつきもファラデーの法則に従って生じたことがわかる。試料 T では層の成膜時間が固定されていたため、図 5-3 は、Cu 層の成膜時の電流が大きく変動したことを示している。この電流変化の傾向は、第 4 章で図 4-6 に示したとおり、電気量制御法で作製した試料 Q でも同様であった。成膜に用いる電気量を固定した試料 Q では、Co 層の成膜時間がほぼ一定で、Cu 層の成膜時間が大きく変動した。

本実験の結果は、Cu 層の成膜速度が比較的不安定であり、これが試料中での層厚のばらつきの主な原因になることを示している。また、電気量制御法を用いることで、この成膜速度の変動を打ち消すことができ、これにより多層構造が改善されることが分かった。おそらくこの Cu の還元電流の変動は Co 層の成膜中にも生じ、これは Co 層に不純物として含まれる Cu 濃度の変動をもたらしているであろう。このため、この Cu 層の電流変動については、成膜制御法に関わらず、試料の構造に影響をおよぼす可能性がある現象として考慮すべきであろう。

5.4 結言

単層が 5 nm となるように、電位規制法で Co/Cu 多層膜を作製した。層の厚さを成膜時間で制御した場合は、成膜速度の変動によって層の厚さにばらつきが生じたが、このばらつきはファラデーの法則に従う。層の厚さを電気量で制御する電気量制御装置を使って制御すること、層の厚さが安定し、多層構造を改善できる。

第6章 電析 Co/Cu 多層膜の結晶構造

第6章 電析Co/Cu多層膜の結晶構造

6.1 緒言

これまでも触れたとおり, Co/Cu 多層膜はGMR に代表される電磁気特性 [37] [38]や, 耐摩耗性 [23]あるいは硬さ [25]などの機械特性において有用な新材料として注目されており, めっき法による研究が進められている。一方, 熱力学的に不安定な Co-Cu 合金 [39] も多層膜と同様に電磁気特性や機械特性に関する注目を集めており, 様々な方法によって Co-Cu 固溶体の作製が試みられている [40] [41] [42] [43]。仮に多層膜の層の厚さを極限にまで薄くしていくと, 原子レベルで混合した固溶状態になることが期待できるが, このようなコンセプトに基づいてドライプロセスによる Co-Cu 固溶体の作製が試みられている [44] [45]。Michaelson は, スパッタ法で層の厚さが 1~40 nm の Co/Cu 多層膜を作製して X 線回折による評価を行った [46]。この結果, 層が厚い場合には Co と Cu が独立した結晶相をとるが, 層の厚さがおよそ 10 nm 以下になると, Co と Cu が同一の結晶相になり, あたかも単一の固溶体のような X 線回折パターンを示すことを見出した。このような結晶構造の変化は物性に何らかの影響をおよぼすものと考えられるが, これまでにめっき法で作製された多層膜で同様な結晶構造の変化を調査した例はない。さらに, 試料作製法に関わらず, 層の厚さがバルクレベルから原子レベルにまで変化する間に, 薄膜材料の基本的な知見である結晶構造や表面形態にどのような変化が起こるのかを調査した前例はない。

従来, 層の厚さをバルクレベルから原子レベルまで変化させて多層膜を作製できる成膜方法は無かったが, 1 浴法は簡単な装置で多層膜を作製することができ, また電気量制御法によって容易に層の厚さを制御できる技術が確立された。そこで本章では, めっき法で作製した Co/Cu 多層膜の物性を考える上で必要となる膜の結晶や表面形態に関する知見を得るために, 層の厚さを広範囲に変化させた Co/Cu 多層膜を電気量制御法で作製し, その結晶構造と表面形態を調査した結果について述べる。

6.2 実験方法

図 6-1 に実験に用いた成膜装置の模式図を示す。0.3 dm³ のガラスビーカーをめっき槽とした 3 電極型構成とした。対極(CE)は Pt 板で, 参照電極(RE)は塩橋を介した飽和 Ag/AgCl

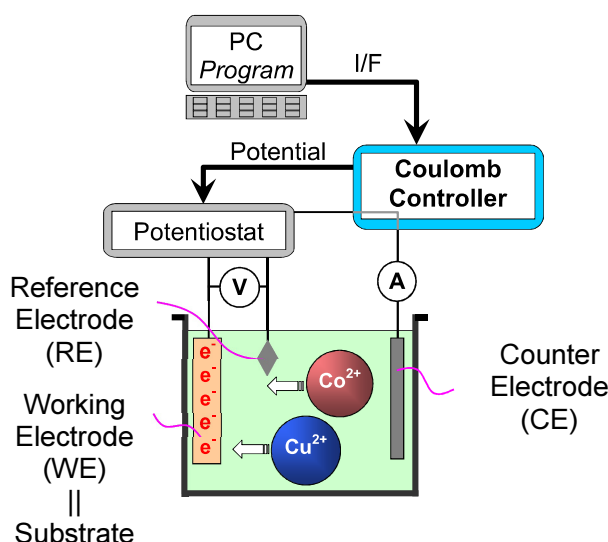


図 6-1 成膜装置。電気量制御装置(coulomb controller)で成膜制御を行う。対極(CE)は Pt 板で参照電極(RE)は飽和 Ag/AgCl 電極とした。成膜基板(WE)には圧延真鍮板を用いた。

表 6-1 Co 層および Cu 層の成膜条件

Layer type	Substrate potential	Charge /nm ⁻¹
Co	-0.95 V vs. RE	2.91 mC cm ⁻²
Cu	-0.55 V vs. RE	2.72 mC cm ⁻²

電極とした。成膜基板(WE)は、表面処理皮膜として実用される状況に近い条件とするために、めっき用試験片として市販されている Zn 含有量 35% の圧延真鍮板(山本鍍金, B-51-P07)を用い、有効面積が $5 \times 10 \text{ mm}^2$ となるようにマスキングして実験に用いた。めっき液の組成は $\text{Co}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.62 mol dm^{-3}), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($0.0084 \text{ mol dm}^{-3}$), および H_3BO_3 (0.49 mol dm^{-3}) とし、pH は 2.3 であった。このめっき液は第 5 章で用いためっき液に H_3BO_3 (ホウ酸) を添加したものであるが、ホウ酸は工業的に利用されているめっき液の多くにも添加されている成分であり、ガスピットと呼ばれる水素ガス気泡によって生じる皮膜の欠陥を防止する作用がある。めっき液は無攪拌で用い、温度は $35 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ で成膜に用いた。表 6-1 に Co 層および Cu 層の成膜条件を示す。成膜電位は予備実験から求めた。このめっき浴でも Co の還元電位はおよそ $-0.70 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ であった。層の厚さは理論計算によって求めた電気量によって制御した。実際の成膜においては、電気量の設定値は、表 6-1 に示した値と実測した基板の有効面積と層厚の狙い値の積とした。基板の電位はポテンショスタッ

ト(北斗電工, HA-501G)を介して電気量制御装置で制御し, 電解電流によって運ばれた電気量が設定値に達する毎に基板電位を切り替えることで多層膜が作製される。多層膜全体の厚さは $1\ \mu\text{m}$ とした。1 試料中の Co 層と Cu 層の厚さは同一として $0.2\sim 500\ \text{nm}$ の範囲の様々な層厚(T_{layer})の試料を作製した。ちなみに fcc-Cu(111)結晶面の間隔は $0.2088\ \text{nm}$ (PDF card #04-0836)である。基板上に最初に電析される層は Co 層とし, また多層膜の最表面は Cu 層とした。作製した試料の結晶構造を X 線回折(理学, RINT-2100)により評価し, 多層膜表面を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM; ツァイス, ULTRA-Plus)により観察した。

6.3 実験結果と考察

図 6-2 に, 様々な層厚に対する X 線回折パターンを示す。図 6-2(A)から分かるように, Co/Cu 多層膜試料では成膜基板である真鍮からの回折線の強度が一定しており, これは試

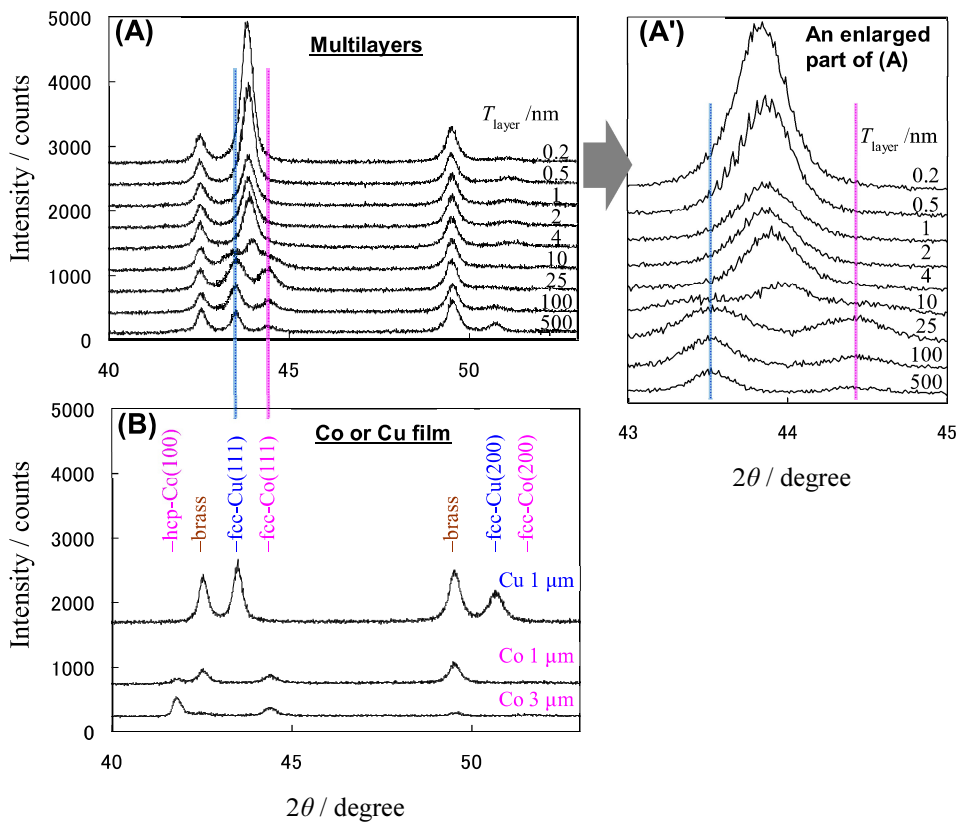


図 6-2 X 線回折パターン。(A)様々な層厚(T_{layer})の Co/Cu 多層膜。多層膜全体の厚さは $1\ \mu\text{m}$ とした。(A')は fcc-Co(111)と fcc-Cu(111)の回折線周辺の拡大図である。(B)比較用に多層膜と同じ条件で作製した厚さ $1\ \mu\text{m}$ の Cu 膜と厚さ $1\ \mu\text{m}$ および $3\ \mu\text{m}$ の Co 膜。すべての回折パターンは, Cu-K α 線を用いて同条件で測定した。(B)の真鍮基板に由来する回折線の強度の違いは, Co と Cu の Cu-K α 線の吸収係数の違いによる。Co の吸収係数は Cu よりもかなり高い。

第 6 章

料間で多層膜全体の厚さや、Co 層と Cu 層の厚さの比率が一定していたことを反映している。

図 6-2(B)で明らかなように、比較的厚い Co 層では hcp-Co(100)および fcc-Co(111)の回折線が観察され、Co 層中に hcp 相と fcc 相が含まれていたことがわかる。hcp 構造は Co バルクの常温における安定な結晶構造である。これに対して、図 6-2(A)に示されるように、hcp-Co(100)の回折線は、 T_{layer} が 25~100 nm 程度にまで薄くなると回折パターンに現れなくなり、Co 層も Cu 層と同じく fcc 構造のみを示すようになった。このとき図 6-2(A)および(A')中で $2\theta = 44.5^\circ$ 付近の Co 層に由来する回折線は、共に細密面で面間隔の違いが小さい fcc-Co(111)もしくは hcp-Co(002)のいずれかに帰属するが、 T_{layer} が 25~100 nm の場合の回折パターンでは低強度の fcc-Co(200)の回折線が観察されていたため、 $2\theta = 44.5^\circ$ 付近に現れている回折線は fcc-Co(111)であると判断できる。さらに、図 6-2(A')に拡大表示したように、 T_{layer} が 10 nm より小さくなると、fcc-Co(111)と fcc-Cu(111)の回折線が統合されて一つのピーク(統合ピーク)として観察されるようになり、あたかも新しい単一の結晶相が形成されたかのような回折パターンを示した。この回折パターンも fcc 構造に帰属し、その格子定数は fcc-Co と fcc-Cu の中間にあたるものと見なせる。統合ピークは、図 6-2(A')に示したように、 T_{layer} が小さくなるにつれ徐々に低角側にシフトし、これは格子定数が Cu に近くなっていったことを表している。図 6-2 に示した結果は、 T_{layer} が 1~40 nm の範囲ではドライプロセスで行われた先行研究 [46]と合致している。前章まででも述べたように、10 nm の層厚は電析 Co/Cu 多層膜においても多層構造を維持するためには十分に厚いため、 $T_{\text{layer}} = 10$ nm 近辺で fcc-Co(111)と fcc-Cu(111)の回折線が統合される現象は、層厚が 10 nm より薄くなると Co 層と Cu 層の結晶構造がコヒーレントになることを示している。図 6-2 で統合ピークの強度は T_{layer} が 1~4 nm の範囲ではほぼ一定であったが、 $T_{\text{layer}} < 1$ nm になると、 T_{layer} がより小さくなるにつれて統合ピークの強度は増加した。仮に Co 層と Cu 層の界面が完全に平坦であったとしても、1 nm の層は、たかだか 5 原子層程度の厚さに過ぎず、またこの 5 原子層のうち 2 つの原子層は Co と Cu の界面に存在することになる。これは層厚が 1 nm より小さくなると、多層膜中の過半数の原子が Co と Cu の界面に存在する状況になることを意味している。このため図 6-2 で $T_{\text{layer}} < 1$ nm で見られる統合ピークの強度増加は、Co-Cu 界面数の極端な増加に関連してもたらされたものと推測される。言い換えれば、図 6-2 は、原子層レベルで層厚を制御する 1 浴法電析多層膜によって、Co と Cu の原子レベルでの混合がなされたことを意味しているものと考えられる。

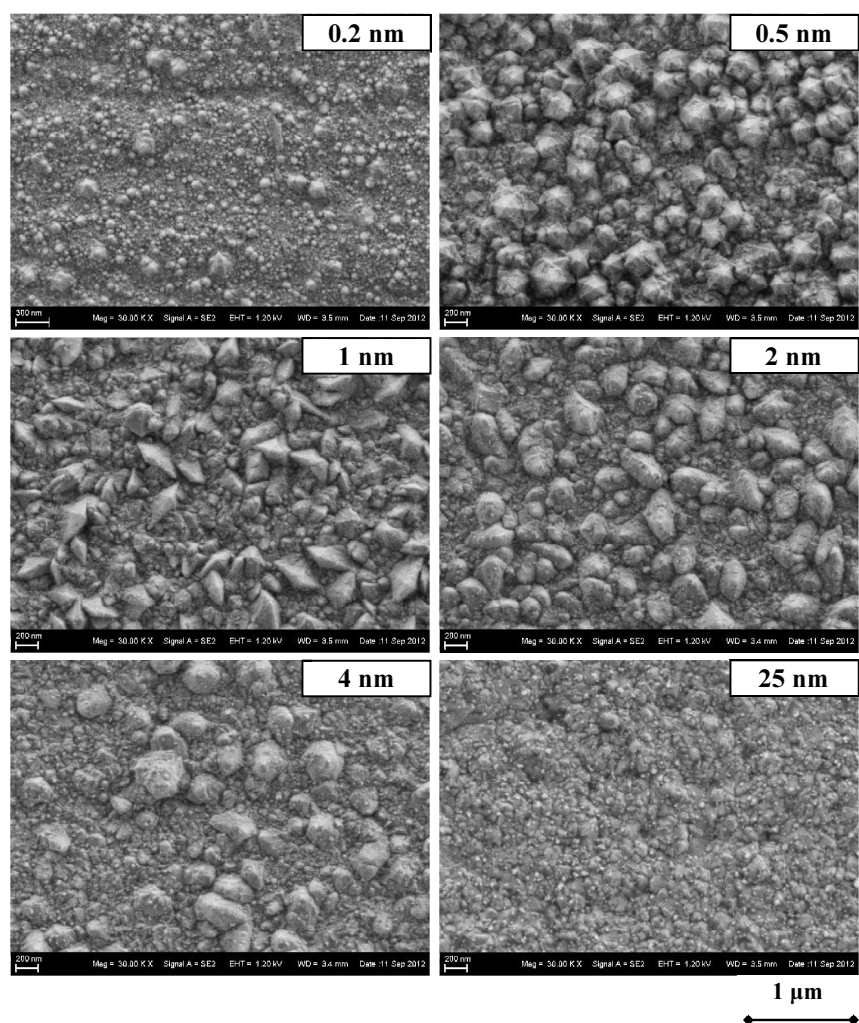


図 6-3 Co/Cu 多層膜の表面の FE-SEM 像。図中の数値は、層の厚さ (T_{layer}) を示す。層の厚さが 10 nm 以下になると、粒状の構造が観察された。

図 6-3 に、多層膜表面の FE-SEM 観察像を示す。 T_{layer} が 25~100 nm の範囲にあるときは、膜の表面は比較的平坦であった。この範囲では Co 層と Cu 層の結晶の格子定数は異なっていたために結晶粒の成長が妨げられたことが関係している可能性がある。本実験のめっき液には、光沢剤のような膜表面の平坦性を促進する成分は添加されていなかったため、より厚い、例えば図 6-2(B)に示した単層の試料ではそれほど表面は平坦ではなかった。しかし $T_{\text{layer}} < 10$ nm になると粗大な粒状の構造が観察されるようになり、その形状は T_{layer} とともに変化した。 T_{layer} が 0.2 nm になると粗大な粒子は減少した。一般に、膜の表面形態は必ずしも膜の内部構造を反映している訳ではないが、図 6-3 に示した表面形態の変化は T_{layer} の変化に対応しているため、この表面形態の変化は内部構造の影響を強く受けているもの

と考えられる。膜表面の粗大な粒状の構造は、X 線回折パターンに統合ピークが現れた試料において観察された。この粒状組織の形状やサイズは T_{layer} が 0.2~1 nm の範囲で特に大きく変化しているように見えるが、これは、この T_{layer} の範囲で、何らかの内部構造の転移が起こっていることを示しているのかもしれない。

6.4 結言

めっきで作製した Co 層と Cu 層の厚さの比率が 1:1 である Co/Cu 多層膜の結晶構造は、層の厚さに依存して変化した。厚い Co 層には hcp 相が含まれるが、層の厚さが 25~100 nm の範囲の多層膜には fcc-Co と fcc-Cu だけが含まれていた。層の厚さが 10 nm より薄くなると、fcc-Co と fcc-Cu に由来する回折線が統合され、両者の中間の格子定数をもつ新たな fcc 結晶相が出現した。層の厚さが 1 nm よりも薄くなると、層厚が薄くなるにつれて、統合ピークの強度は増加した。また層の厚さに依存して、多層膜の表面の形態も著しく変化した。

第7章 電析 Co/Cu 多層膜の内部構造と保磁力

第7章 電析Co/Cu多層膜の内部構造と保磁力

7.1 緒言

1 浴法による多層膜は、機能性ナノ材料の製造法として重要な要素技術である [14] [28]。この技術は工業的に利用されているめっき膜にナノ材料としての機能性を付与して特性を向上させる方法として注目を集めている。第5章に述べたように、我々が開発した電気量制御装置を使うことで、Si ウエハ基板上に電析した Co/Cu 多層膜の多層構造の均一性を向上させることができた。またこの装置を使うと、従来型の時間-電位法では必要であった成膜速度を測定する予備実験が必要なくなるために、この装置を使うことで1 浴法の手順を簡略化することができ、1 浴法自体の実用性を高めることができる。

Co/Cu 多層膜は、1 浴法で作製できるポピュラーな系の1つである [37] [38] [47] [48]。Co と Cu の還元電位が1 浴法に適しており、また、Co と Cu の組み合わせは熱力学的に安定な合金相を生じない系 [39]であることから、多層膜にしたときに Co 層と Cu 層のシャープで安定した界面が保持されることが期待できる [25]。

巨大磁気抵抗効果(GMR)は Co/Cu 多層膜のもつ顕著な特性の1つである。しかし、めっきで作製された Co/Cu 多層膜は、物理蒸着で作製された多層膜に比べると特性が劣ることが指摘されている [49]。Shima らは、Si ウエハ基板に成膜したモザイク状結晶 Cu 層をシード層として Co/Cu 多層膜をめっき法により作製した [50]。この実験から、Co/Cu 多層膜中の結晶粒界の周辺に生じる層のうねりによって Co 層の間に強磁性的な結合が生じることで、大きな GMR に必要な Co 層間の反強磁性秩序が阻害されることを報告している。この実験結果は、別の観点から考えると、多層膜にすることで電析膜の磁性が制御できる可能性を示している。めっき膜の磁性の制御はエレクトロニクス分野での応用において有用性が高い。

ところで、ナノメートルスケールの多層膜を通常が多結晶金属表面に電析した場合、膜の内部にどのような構造が生成するのかは、詳しくはわかっていない。しかし、表面処理皮膜として工業的に利用される電析プロセスは一般に多結晶金属表面に行われる。このため、多結晶金属の表面に電析された多層膜の内部構造を調査し、また、その物性を調査することは、めっき法による多層膜の実用化の可能性を探る上で重要である。

第 6 章で述べたように、1 浴法で圧延真鍮基板上に作製した Co/Cu 多層膜は、層の厚さが 10 nm より薄くなると Co と Cu の結晶構造が同一の格子定数の fcc となり、また多層膜表面に粗大な粒状の構造が現れる。これはナノ Co/Cu 多層膜の内部構造が単純なものではないことを暗示している。もし、このような状況においても Co 層と Cu 層が交互に積層された多層構造を保っているのであれば、Co 層間に強磁性結合が生じることで膜の磁気特性に影響をおよぼす可能性がある。しかし、そのような調査を行った先行研究は無い。そこで本章では層厚が 10 nm 未満の Co/Cu 多層膜を通常が多結晶金属基板上に作製し、断面観察により内部構造を調べた結果について述べ、また、この内部構造の磁気特性への影響について述べる。

7.2 実験方法

本実験に用いた成膜装置を図 7-1 に示す。0.3 dm³ ガラスビーカーをめっき槽とした 3 電極構成のセルを用いた。対極(CE)には Pt 板を用い、参照電極(RE)には飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。成膜基板(WE)には、一般的なめっき用試験片として市販されている Zn 含有量 35% の圧延真鍮板(山本鍍金, B-51-P07)を用い、電解脱脂後に有効面積が 5×10 mm² となるようにマスキングし、希硫酸洗浄した後に成膜に用いた。電解液の組成は Co(SO₃NH₂)₂·4H₂O (0.62 mol dm⁻³), CuSO₄·5H₂O (0.0084 mol dm⁻³), および H₃BO₃ (0.49 mol dm⁻³) とし、pH は 2.3 であった。このめっき液を無攪拌で用い、成膜中のめっき液の温度は、35~40°C であった。

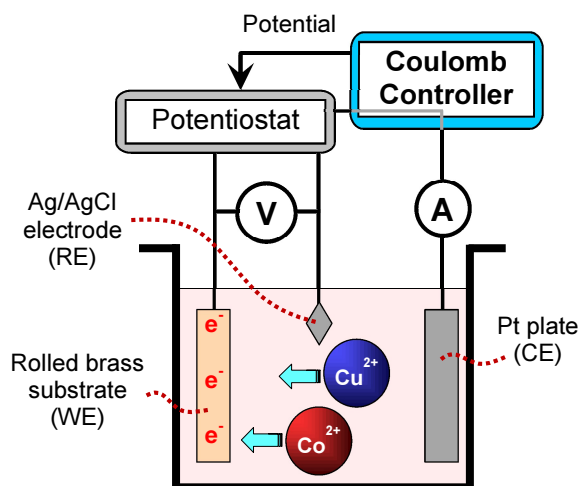


図 7-1 成膜装置の概略図。

表 7-1 Co 層および Cu 層の成膜条件

Layer type	Substrate potential	Charge /nm ⁻¹
Co	-0.95 V vs. RE	2.91 mC cm ⁻²
Cu	-0.55 V vs. RE	2.72 mC cm ⁻²

表 7-1 に Co 層と Cu 層の成膜条件を示す。この条件は第 6 章で用いた条件と同様である。層の厚さは理論計算によって求めた電気量によって制御した。実際の成膜においては、電気量の設定値は、表 7-1 に示した値と実測した基板の有効面積と層厚の狙い値の積とした。基板の電位はポテンショスタット(北斗電工, HA-501G)を介して電気量制御装置で制御し、電解電流によって運ばれた電気量が狙い値に達する毎に基板電位を切り替えることで、多層膜が作製される。本実験では多層膜の全体の厚さは 1 μm とし、Co 層および Cu 層の厚さは 4 nm とした。試料の内部構造観察用の断面を、クロスセクションポリッシャ(日本電子, IB-09010CP)で作製した。断面を作製する際、試料はホットワックスによる治具への固定のために、120 $^{\circ}\text{C}$ 程度の熱履歴を経ている。作製した断面の 1 つを電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM; 日立, S-5200)で観察した。また、他の断面の電子線後方散乱回折(EBSD)の測定を、他の FE-SEM(ツァイス, ULTRA-Plus)によって行った。作製した試料の常温における磁化特性を、振動試料型磁力計(VSM; 玉川製作所, TM-VSM1550HGC)で測定した。

7.3 実験結果と考察

7.3.1 断面観察

図 7-2 に、EBSD 測定から得た逆極点方位マップを示す。この図は基板に垂直な方向への fcc 結晶の配向を示している。マッピングは試料断面の一部で不完全であり、その部分は黒く塗りつぶされているが、試料が基板に垂直な柱状粒子からなる多結晶であることが明確に分かる。図 7-2 ではあたかも $\langle 111 \rangle$ 方向が優先配向しているように見えるが、これは試料全体に見られた傾向ではない。柱状粒子の直径は 100 nm 程度もしくはそれ以下であり、その長さは直径の数倍程度であった。黒く塗りつぶされた箇所は、おそらく検出できない程度に小さい粒子で構成されていたものと思われる。図 7-2 から分かるように、ほとんどの粒子は基板には接していなかった。このため成膜中に継続して結晶の核が発生していたものと思われる。

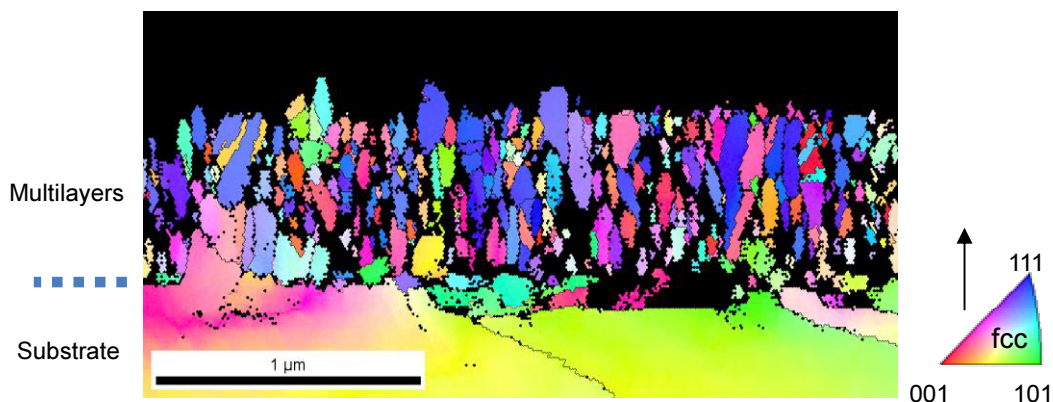


図 7-2 EBSD 測定から得た Co/Cu 多層膜断面の逆極点方位マップ。基板に垂直な方向の fcc 結晶の配向を示した。

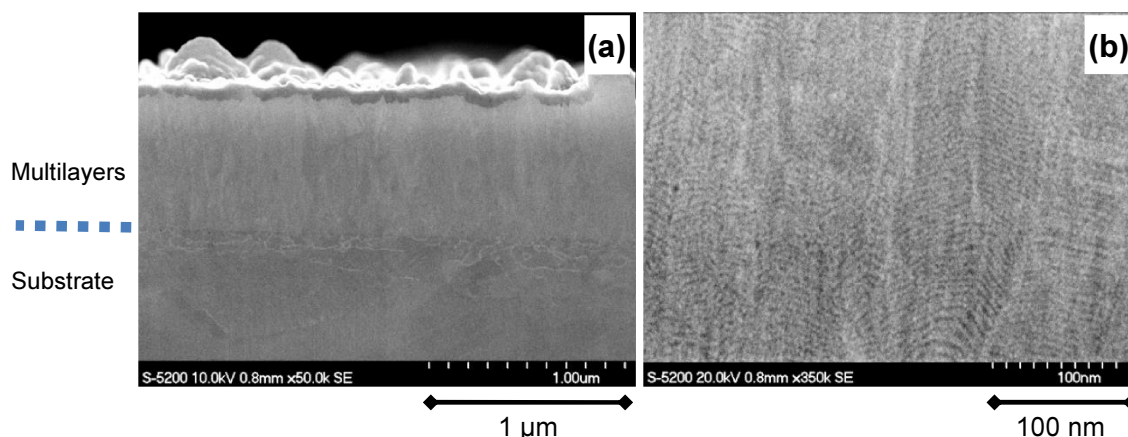


図 7-3 Co/Cu 多層膜の FE-SEM 像。(a)断面の全体像。膜の表面に見られるコンタミネーションは断面作製時に堆積したものと見られる。(b)断面の拡大像。ジグザグな多層構造が観察され、層の厚さは狙い値に近い。

図 7-3 に、試料断面の FE-SEM 像を示す。図 7-3(b)で、厚さがほぼ 4 nm の層が積層されていることが確認できる。各層は断面のある境界線上で規則正しく屈曲しており、ジグザグな多層構造が形成されていた。ジグザグな多層構造は、図 7-3(b)の全面で確認できる。層の屈曲の角度は比較的鈍い鈍角であった。屈曲点の間隔は概ね 100 nm よりも小さく、最小では 10 nm に満たない程度であった。これは各層の厚さである 4 nm に匹敵する値である。

図 7-2 と 7-3 は、多層構造が膜中の結晶粒の内部に取り込まれていることを示している。多層構造と多結晶構造が共存することで、自然に発生した結晶粒内に人工的に導入した多

層構造が内包されるユニークな内部構造が生じている。第6章で述べたように、この多層膜中のCo層とCu層は同一の格子定数をもつfcc構造であるため、Co層とCu層は界面にミスフィット欠陥を生じることなくエピタキシャル成長したはずである。図7-2および7-3に見られる柱状構造は、Co層とCu層がコヒーレントなエピタキシャル成長をしながら交互に析出し、同時にランダムな結晶核の発生が起こった結果として生じたものと解釈できる。各層は試料中で順番に積層されたため、図7-3(b)中の各層は、成膜中のある瞬間の膜の成長面に対応している。また、その瞬間の成長の方向は層に垂直な方向である。このため、図7-3(b)中で層が屈曲している境界線は、図7-2に見られるような結晶粒界、もしくは1つの結晶粒中で2つの成長面が会合していた稜線に対応するものと考えられる。図7-2および7-3は、本実験で行った多層膜の電析は層の極端な屈曲を引き起こすが、その際にもCo層とCu層の交互積層による多層構造は維持されることを示している。また、多層膜の表面の形態は、最後に電析された層の屈曲の形状を反映したものになることが分かる。

7.3.2 VSM 測定

図7-4に、VSMによって測定したヒステリシス曲線を示す。磁気関係の単位には汎用単

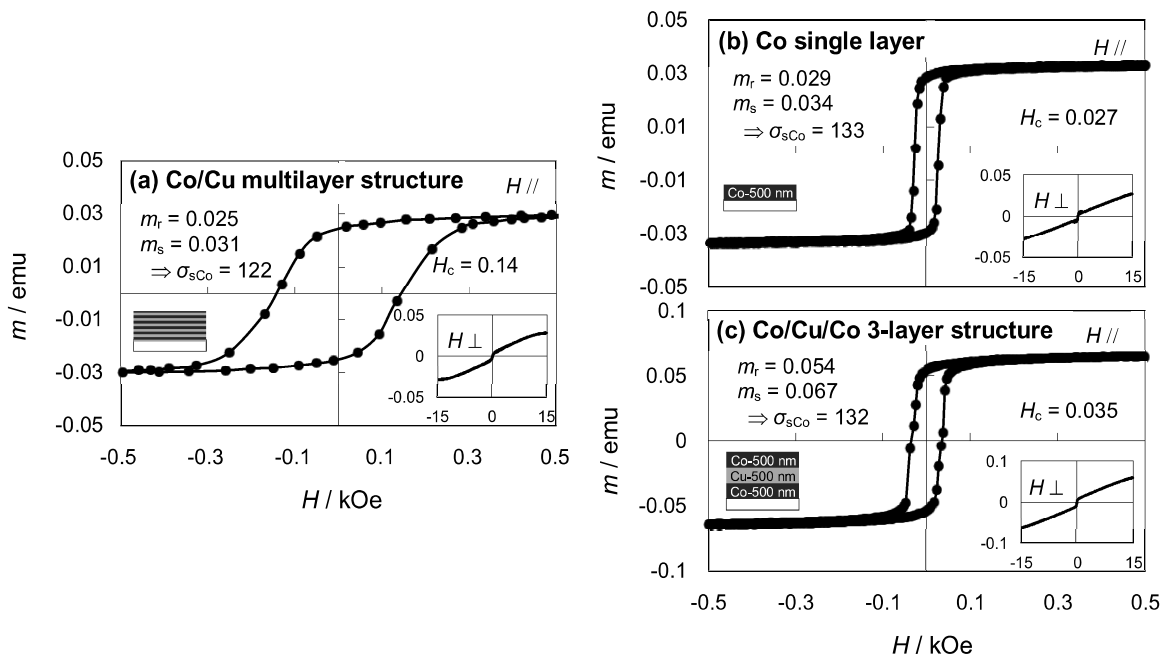


図7-4 VSMで測定したヒステリシス曲線。それぞれ、主グラフが面内、内挿グラフが面直方向の測定結果を表す。(a)層厚4nmで全体厚さが1 μ mのCo/Cu多層膜。(b)比較用の500nmのCo単層膜。(c)比較用のCo/Cu/Co-3層膜で、1層の厚さは500nm。各々のサンプルは約5 \times 10mm²の圧延真鍮上に電析された。図中に保磁力(H_c)、残留磁気モーメント(m_r)、飽和磁気モーメント(m_s)を記した。また、Coの磁化の推定値(σ_{sCo})も併せて記した(単位は[emu/g])。

第 7 章

位系を用いている。測定は、試料の面内方向および面直方向の磁場の印加方向で行った。層厚 4 nm の Co/Cu 多層膜の結果を図 7-4(a)に示す。比較用に、層厚を 500 nm とした 2 つの追加試料を作製して、測定に供した。図 7-4(b)は厚さ 500 nm の Co 単層の結果である。この試料に含まれる Co の量は図 7-4(a)に示した試料とほぼ等しい。図 7-4(c)は Co/Cu/Co-3 層構造膜の結果である。この試料に含まれる Co の量は、図 7-4(a)および(b)に示した試料のほぼ 2 倍であり、また Cu の量は図 7-4(a)に示した試料とほぼ等しい。

図 7-4(a), (b), (c)のそれぞれの主グラフは面内方向の測定結果であり、内挿グラフは面直方向の測定結果である。いずれも基板の寄与分は差し引いてある。この VSM 測定で、成膜した試料の形状はほぼ同一であったが、これらの形状は、装置校正用の標準試料の形状とは異なっていた。このため、磁気モーメントの測定値には、この試料形状の差異に由来する系統誤差が含まれていることをここで明示しておく。本実験で、試料の磁気モーメントは、面直方向の測定では飽和には至らなかった。面内方向の測定で得られた保磁力(H_c), 残留磁気モーメント(m_r), 飽和磁気モーメント(m_s)を各グラフ中に記した。ここでは印加磁場が $|H|=2$ kOe の時の磁気モーメントを飽和磁気モーメント m_s と見なした。さらに、試料中の Co の質量磁化(σ_{sCo})を推測して同じくグラフ中に記した。 σ_{sCo} は m_s を成膜条件から理論的に予測される Co の質量で割った値である。この際、Co 層の純度および電流効率は 100%と仮定した。

図 7-4(c)の保磁力は 35 Oe で、図 7-4(b)の保磁力 27 Oe と近かった。このことから、500 nm の Co 層の間の 500 nm の Cu 層の存在は、保磁力にはほとんど影響しないことが分かる。しかしながら、図 7-4(a)の保磁力は 140 Oe であり、この結果は、本実験で行った層厚 4 nm の多層成膜が保磁力をほぼ 5 倍に増加させたことを示している。一方、 σ_{sCo} の値は、図 7-4(b)と(c)ではきわめて近く、またこれらは図 7-4(a)ともそれほど違わなかった。これは各試料の飽和磁気モーメントが、それぞれが含有する Co 量に強く依存することを示している。飽和磁気モーメントに対する残留磁気モーメントの比 m_r/m_s は、図 7-4 に示した試料でおよそ 80~86%であり、試料間で大きな差はなかった。図 7-4(a)と 7-4(b)の間で σ_{sCo} の差は約 8%であるが、これは必ずしも Co 層の飽和磁気モーメントの層厚依存性を表すものではない。Co 層の電流効率や純度による影響も加味する必要がある、この件については第 8 章で触れる。

7.3.3 保磁力増加のメカニズム

本実験の結果、めっきで作製された層厚 4 nm の Co/Cu 多層膜の内部で、層が極度に屈曲しつつ多層構造は維持され、また、このような多層膜で保磁力が増加することが分かった。この保磁力の増加は Co 層の間に生じる強磁性的な結合に由来するものと見られる。うねった非磁性層によって隔たれた 2 つの磁性層の間に働くトポロジカル結合のモデルが Néel によって提案されており、一般にオレンジピール結合の呼称で知られている。図 7-5 にトポロジカル結合の模式図を示す。トポロジカル結合は、磁性層の粗い表面から漏れ出した磁場によって、近隣の磁性層の磁気モーメントが再配列されることによって生じる。オレンジピール結合による強磁性的な結合のエネルギーは次のように表される。

$$J_c = \frac{\pi^2 M^2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{h^2}{\lambda} \exp\left(-\frac{2\pi\sqrt{2}d}{\lambda}\right) \quad (7.1)$$

ここで、 M は磁性層の磁化、 h と λ はそれぞれうねりの振幅と波長、 d は非磁性層の厚さである。いくつかの先行研究で、多層構造のわずかな欠陥が磁化特性に及ぼす影響を理解するためにこの式が用いられており、良好な解釈ができています [50] [51] [52]。

オレンジピール結合は、対になる磁性層が面内方向の一軸異方性を持っていることを前提としているため、Co/Cu 多層膜に式(7.1)の関数を適用するためには、層のうねりの振幅

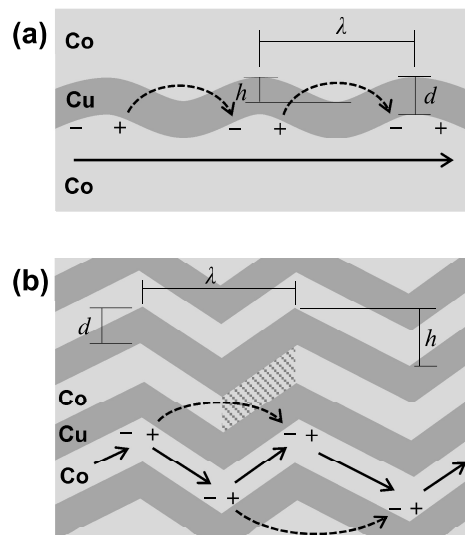


図 7-5 Co/Cu 系のトポロジカル結合の模式図。(a) Néel のオレンジピール結合。(b) ジグザグ多層膜の場合。実線矢印は Co 層の磁気モーメント、破線矢印は漏れ出した磁場を表す。“+”と“-”は、粗い Co の表面に生じる局所的な磁気分極を表す。

第 7 章

はある程度の上限以下でなければならないであろう。Co/Cu 多層膜において h は非磁性の Cu 層のうねりの振幅というだけではなく、磁性をもつ Co 層のうねりの振幅でもある。このため、もし h が Co 層の厚さよりも大きければ、これは Co 層自体が屈曲していることになる。図 7-5(b)は、このようなケースの多層構造の模式図であるが、本実験で見られた多層膜はこれに該当する。図 7-3(b)から分かるように、本実験では層のうねりの振幅は層厚よりはるかに大きかった。このような場合の Co 層は、複数の平板状の Co 小片がパッチワーク状に接合し、接合部で様々な角度をなしている状態の Co 小片の集合体と捉えることができる。図 7-5(b)中で斜線をかけた部分が 1 つの Co 小片の断面に相当する。Co 層が磁化している状態を考えると、1 つの Co 層の磁気モーメントは、その層に含まれる Co 小片の磁気モーメントの総和であるため、Co 小片の磁気モーメントは図 7-5(b)に示したように、Co 層全体の磁気モーメントに対する角度を最小にするように配列されていることになる。この状態において Co 層のある場所で漏れ出している磁場を考えると、この漏れ磁場は、言わばこの Co 層内の磁束の支流として層の外に漏れ出しているものであるため、この漏れ磁場の方向は、注目している Co 層に含まれる Co 小片のうち、漏れ磁場の周囲にある Co 小片のもつ磁気モーメントの和とほぼ平行になっていると考えてよい。この漏れ磁場と、近隣の Co 層内の Co 小片の関係について考えると、もし漏れ磁場の方向が Co 小片の面内方向に近ければ、この漏れ磁場は、その発生源となっている Co 層と、近隣の Co 小片の間に強磁性的な結合を生じることになる。このような幾何学的な条件は、Co 層を構成している Co 小片同士が十分に鈍い角度で接合されていれば成り立つ。図 7-3(b)に示したように、本実験で作製した試料は概ねこの強磁性的な結合の条件を満たしていると思われる。このため、本実験で観察された保磁力の増加は、Co 層の間に生じたオレンジピール結合と同種のトポロジカル結合によってもたらされたものと考えられる。このため、本実験の結果についても、式(7.1)によって概要的な解釈ができるものと考えられる。以下に、本実験の結果を式(7.1)に照らして考えてみる。

M を定数と見なすと、式(7.1)は J_c が h^2/λ (前因子)とおよそ $\exp(-9d/\lambda)$ (後因子)の積に比例することを示している。前因子はうねりの振幅 h と周期 λ に関係し、後因子は λ と層の厚さ d の比に関係する。ジグザグ多層構造においては、前因子には、その値を小さくするような何らかの補正が必要であろう。前述したように、 λ や d に対して h が大きすぎると、漏れ磁場と Co 層の幾何学的な関係から、強磁性的な結合を妨害するような作用が生じると考えられる。また本実験においては、 λ の値はおそらく結晶粒の直径による上限を持ち、

第7章

このため前因子の取り得る値は、本実験のような Co/Cu 多層膜においては何らかの上限を持つものと思われる。

一方、後因子の値は、 $\lambda > 9d$ であれば 1 に近く、 $\lambda < 9d$ であれば 0 に近い。このため、トポロジカル結合が顕著になってくるのは、非磁性層の厚さ d がうねりの波長 λ に比べて十分に小さい場合である。図 7-3(b) に示した断面の一部において、 λ は d に匹敵する程度に小さかった。このため、そのような場所では、トポロジカル結合は非常に弱いと考えられる。このような場所が図 7-3 の断面像に占める割合はそれほど少なくなかったため、もし、そのような場所で強磁性的秩序が失われているのであれば、膜の残留磁気モーメントが小さくなることで m_r/m_s を顕著に減少させたはずである。しかし、図 7-4(a) の m_r/m_s は図 7-4(b) および 7-4(c) の値とあまり変わらなかった。このため、トポロジカル結合は図 7-4(a) に示した強磁性の唯一の原因ではなく、おそらく、トポロジカル結合がほとんど生じていない場所においても Co 層内部の強磁性秩序は保たれており、Co 層内には図 7-5(b) に示したような、鎖状に連なった磁気構造が存在しているものと思われる。以上のことから本実験で観察された保磁力の増加は、単磁区的で面内磁気異方性をもつ Co 層同士が、部分的にトポロジカル結合することによってもたらされたものと推測される。

付け加えると、本実験の結果は、1 つのめっき浴から磁気特性が異なる少なくとも 3 種類の膜が作製できることを示している。図 7-4(a) に示した保磁力が比較的強い膜と、図 7-4(b) の保磁力が比較的弱い膜のほかに、図 7-4(c) の Cu 中間層のような非磁性の膜も作製が可能である。このため 1 浴法によって、これらを組み合わせて成膜することで、多結晶金属材料の表面処理膜として利用可能な、斬新な磁気特性を持つ膜を作製できる可能性がある。

7.4 結言

めっき法で作製した Co/Cu 多層膜中で、極度に層が屈曲した状態でも多層構造が維持されることが分かった。圧延真鍮板表面に層厚が 4 nm の Co/Cu 多層膜を電析させると、基板に対して垂直な柱状の結晶粒が成長し、この結晶粒の中に多層構造が取り込まれる。この内部構造は断面からはジグザグな多層構造として観察される。この多層膜に含まれる Co の飽和磁化と残留磁化は、厚付した Co 単層膜とあまり変わらないが、保磁力は顕著に増加する。この結果は、1 浴法が一般的な金属表面上に成膜されるめっき膜の磁気特性の制御に有効であること示している。

第8章 電析 Co/Cu 多層膜の磁性の層厚依存性

第8章 電析Co/Cu多層膜の磁性の層厚依存性

8.1 緒言

第6章で、圧延真鍮板上に1浴法でCo/Cu多層膜を電析すると、層厚に応じて膜の結晶構造や膜表面形態が変化することを示した。また、前章において、圧延真鍮板上に層厚4 nmのCo/Cu多層膜を作製すると、結晶粒の成長に伴って多層構造が屈曲し、厚いCo単層膜と比較して保磁力が増加することを示した。これらの結果から、Co/Cu多層膜を一般の金属材料表面に電析した場合、層厚に応じて内部構造が複雑に変化し、また、その変化によって膜の磁気特性が影響を受けることが分かってきている。表面処理皮膜の磁気特性の制御は、特にエレクトロニクス分野において有用な技術である。1浴法で圧延真鍮板上に作製されたCo/Cu多層膜の内部構造については、未だ完全に解明されている訳ではないが、1浴法を表面処理皮膜の磁気特性の制御法として実用化するためには、層厚と磁気特性の関係を知ることが必要である。そこで本研究では、層厚を変えていったときに、Co/Cu多層膜の磁気特性がどのように変化するかを調査した。

8.2 実験方法

成膜装置および基本的な成膜方法は前章と同様である。めっき液として35~40℃に保温したスルファミン酸コバルト(0.62 mol dm^{-3})、硫酸銅($0.0084 \text{ mol dm}^{-3}$)およびホウ酸(0.49 mol dm^{-3})の混合溶液を無攪拌で用い、Co層およびCu層の析出電位は、飽和Ag/AgCl参照電極に対して -0.95 V および -0.55 V とした。 -0.95 V ではわずかにCuを含んだCo層が析出し、 -0.55 V では純Cu層が析出する。層厚はファラデーの法則に従って電気量で制御した。電気量制御装置によって電解電流により運ばれる電気量があらかじめ設定した値に到達するごとに基板電位を変更することで、層の組成と層厚を精密に制御することができる。基板には露出面積が $5 \times 10 \text{ mm}^2$ となるようにマスキングした圧延真鍮板(山本鍍金, B-51-P07)を用いた。本実験では、1つの試料中でCo層とCu層の層厚は同一とし、かつ試料中のCo層とCu層の層数も同一という条件のもとで、様々な層厚(最小0.2 nm)の試料を作製した。多層膜全体の厚さは層厚との関係を考慮して1000 nmに近くなるように設定した。また比較用にCo層だけを500 nmまたは1000 nm厚付けした試料(Co単層膜)も作製し

第 8 章

た。なお本実験の成膜条件で、全厚 1000 nm の多層膜試料の成膜時間は概ね 50 min 程度であった。また Co 単層膜は概ね 500 nm/min の成膜速度であった。

試料の磁気特性の測定には振動試料型磁力計(VSM ; 玉川製作所, TM-VSM1550HGC)を用い、試料の面内および面直方向の測定を室温で行った。測定に際して VSM は同一の標準試料で校正したが、この標準試料と本実験で作製した試料の形状が異なっていたため、磁気モーメント(m)の測定値にはこの形状の差異に由来する若干の系統誤差が含まれていることが予測される。また、この系統誤差の補正係数は印加磁場(H)の方向が面内の場合と面直の場合でも違う値になると考えられる。本研究ではこの補正係数を正確に見積もることができなかったため、本章の VSM 測定結果はこの系統誤差が補正されていない値を示してある。なお基板の寄与分は差し引いて示した。

多層膜中の Co 層の磁化を推定するために、作製した多層膜中の Co 量を高周波誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-AES; SII, SPS3000)で定量分析し、VSM 測定結果の解析に用いた。

8.3 実験結果と考察

8.3.1 磁化曲線

VSM 測定により得られた磁化曲線の例として、図 8-1 に層厚が 0.2 nm および 10 nm の Co/Cu 多層膜と、厚さ 500 nm の Co 単層膜の面内および面直方向の磁化曲線を示す。本実験のすべての試料で磁化容易軸は面内方向であった。ただし層厚が薄いと面直方向でも磁化が飽和しやすくなる傾向が見られ、これは図 8-1(b)に顕著に表れている。面直方向の磁化曲線の一部で、印加磁場が比較的弱い領域で図 8-1(d)と(f)に示したような逆ヒステリシス状の磁化曲線が観察されたが、これは多層構造の有無とは関係せず、またヒステリシス曲線形状の再現性も得られなかった。このことから、この逆ヒステリシスは Hanmin らが報告した VSM 測定時の試料位置や方向の不完全性に由来する測定誤差 [53]と考えている。

以降、面内方向の VSM 測定から得られた、磁気特性の代表的な指標である保磁力、飽和磁化および角型比について、また面直磁化の飽和のしやすさについて述べる。なお本実験では、面内方向の VSM 測定で印加磁場 $|H|=15$ kOe のときの磁気モーメント m を各試料の飽和磁気モーメント(m_s)と見なした。この印加磁場は本実験の最大値である。

8.3.2 保磁力

面内方向の VSM 測定から得られた保磁力(H_c)の変化を図 8-2 に示す。本実験の範囲では、

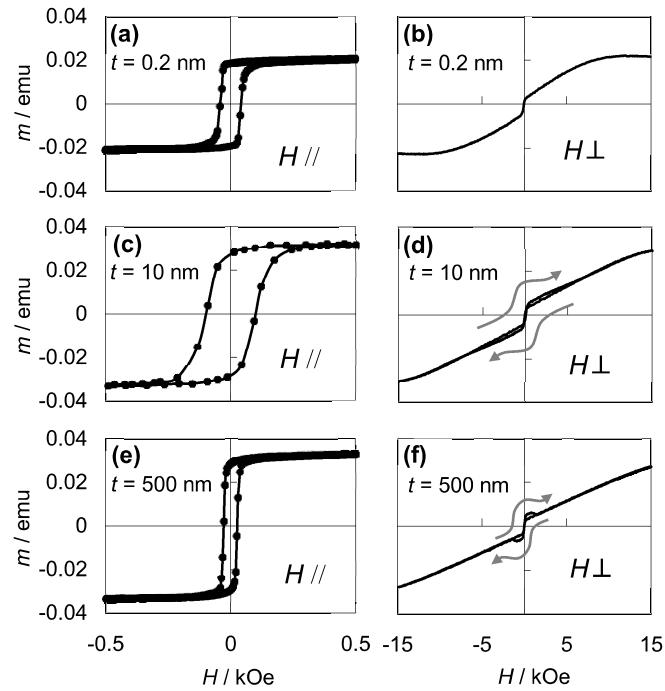


図 8-1 VSM で測定した面内および面直方向の磁化曲線。(a)~(d)は Co/Cu 多層膜で、図中の t は試料の層厚を示す。(e)と(f)は厚さ 500 nm の Co 単層膜。

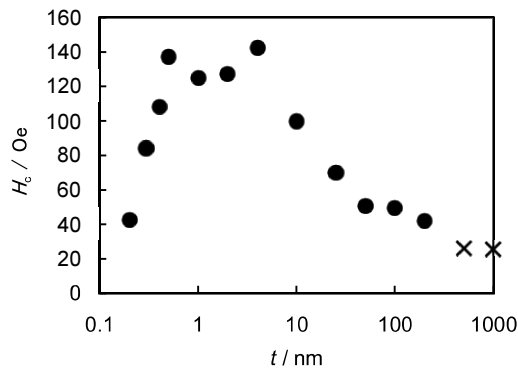


図 8-2 Co/Cu 多層膜の層厚と保磁力の関係。図中の “x” 型のマーカは、厚付した Co 単層膜の値を示す。

多層膜の保磁力が Co 単層膜よりも小さくなることはなかった。保磁力は層厚に依存し、層厚が 0.5~4 nm 程度で概ね極大となるように変化した。

層厚が 1000 nm から 4 nm の領域では、層厚の減少に伴って保磁力は増加した。保磁力の増加については、前章でも考察した Co 層間での磁気モーメントのトポロジカル結合が要因として考えられる。トポロジカル結合は、薄い屈曲した非磁性層を挟んで隣接する強

磁性層の間で、屈曲部から漏れ出す磁場によって強磁性的な結合が生じる現象であり、巨大磁気抵抗効果(GMR)に関する研究においても、多層構造のわずかな屈曲によって生じるトポロジカル結合が GMR 特性に影響することが報告されている [50]。トポロジカル結合のエネルギーは屈曲の度合いにも依存するが、多層膜中のトポロジカル結合では、非磁性層が薄いほど強磁性層の間隔が狭くなるため結合エネルギーは増加することになり、また層厚が薄くなるにつれて積層数が増えるためトポロジカル結合の影響が多層膜全体の特性に顕著に表れるようになると考えられる。これが層厚 1000 nm から 4 nm の領域で見られた保磁力増加の原因の一つとして考えられる。なお、保磁力がほぼ最大となる層厚 0.5~4 nm は、第 6 章に示した Co/Cu 多層膜表面に粗大な粒状組織が現れる層厚の領域と一致している。一方、層厚が 0.5 nm 以下になると、層厚の減少に伴って保磁力は減少した。本実験の層厚の最小値である 0.2 nm は概ね単原子層の厚さに相当し、層厚 1 nm でもたかだか 5 原子層分の厚さにすぎない。このため層厚が 1 nm よりも薄くなっていくと、試料の内部構造は多層構造から原子レベルで混合された固溶体に近い状態へ変化していくものと解釈できる。このため層厚 0.5 nm 以下で観察された保磁力の低下は、設定した層厚が単原子層の厚さに近づくことによって多層構造に由来する特性が徐々に失われていくことに関連することが推測される。

8.3.3 飽和磁化

各試料間で基板の有効面積や全体厚さに若干のばらつきがあったため、これらのばらつきを排除するために、試料中の Co の飽和質量磁化(σ_{sCo})を推定して議論する。なお試料中の Cu は磁性を持たない前提として考える。本実験では試料中の Co 量を推定するために 2 種類の方法が考えられる。まず、成膜条件からファラデーの法則により、Co 層の純度および電析時の電流効率を 100%と仮定した Co 層の理論電析量(W_{Co-F})を算出することが可能である。また、作製した試料を定量分析することで Co 量を実測することが可能である(W_{Co-I})。このため、この両者を用いて試料中の Co の飽和質量磁化を算出し、図 8-3 に示した。まず σ_{sCo-F} は、各試料の飽和磁気モーメント m_s を Co 層の理論電析量 W_{Co-F} で割って求めた飽和質量磁化で、 $\sigma_{sCo-F} = m_s/W_{Co-F}$ である。この σ_{sCo-F} は、例えば多層膜の設計段階で想定した Co 量と実際に作製された多層膜の飽和磁気モーメントの比に相当する。一方、 σ_{sCo-I} は、各試料の飽和磁気モーメント m_s を ICP-AES により実測した Co 量で割って求めた飽和質量磁化で、 $\sigma_{sCo-I} = m_s/W_{Co-I}$ である。これは作製された多層膜中の Co の飽和質量磁化の実測値に相当する。

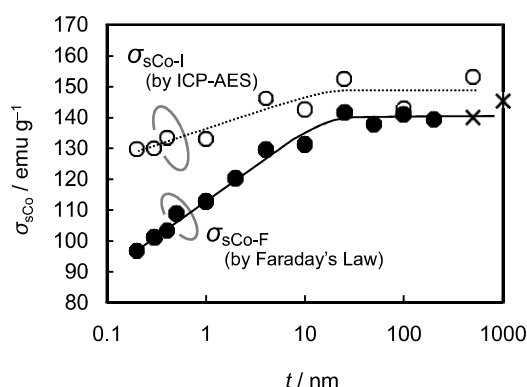


図 8-3 Co/Cu 多層膜の層厚と Co の質量磁化(σ_{sCo})の関係。 σ_{sCo} は試料の飽和磁気モーメントを試料中の Co の質量で割った値である。 σ_{sCo-F} には、ファラデーの法則から推定された Co の質量を用いた。 σ_{sCo-I} には、ICP-AES 分析によって定量した Co の質量を用いた。図中の“×”型のマーカーは、厚付した Co 単層膜の σ_{sCo-F} を示す。

室温における Co の飽和質量磁化の文献値は 161 emu/g である [54]が、図 8-3 で σ_{sCo-I} は、層厚が厚い極限でも文献値に対して 7%前後少なかった。この差異は前節で述べた試料形状に由来する測定誤差と考えられる。

図 8-3 に示すように、 σ_{sCo-F} は層厚が 25 nm 以上ではほぼ一定であったが、層厚が 10 nm 以下になると層厚が薄くなるにつれて減少した。一方 σ_{sCo-I} も層厚が概ね 10 nm 以下になると、層厚が薄くなるにつれて減少する傾向を示したが、 σ_{sCo-F} よりも減少はゆるやかであり、層厚が薄くなるにつれて σ_{sCo-F} と σ_{sCo-I} の差は拡大した。

σ_{sCo-F} と σ_{sCo-I} の違いは両者の算出に用いた Co 量の見積もり方法の違いであるため、両者の比は $(\sigma_{sCo-F})/(\sigma_{sCo-I}) = (W_{Co-I})/(W_{Co-F})$ であり、これは Co 層電析時の電流効率と、析出した Co 層の純度の積に相当する。電流効率と区別するため、ここでは $(W_{Co-I})/(W_{Co-F})$ を Co 電析率と呼ぶ。Co 電析率は、Co 層の成膜に使われた電気量のうち、Co 原子を還元析出させた電気量の比率に相当する。電気めっきの電流効率は水素ガス発生などの競合反応により一般に 100%より小さくなる。また単一浴法で Co/Cu 多層膜を作製すると、Co 層には必ず Cu が共析するために Co 層の純度は 100%にならない。このため Co 電析率も 1 を超えることはない。図 8-3 で、層厚 25 nm 以上の Co 電析率の平均は 0.93 であった。このことから層厚 25 nm 以上であれば本実験条件における Co 層の電流効率および純度はかなり高いことがわかる。また図 8-3 に示すように、層厚 25 nm 以上であれば Co 単層膜と多層膜の間でも Co の飽和質量磁化に有意差がみられないため、多層膜の飽和磁気モーメントは試料中

第 8 章

の Co 量だけに依存すると見なすことができる。これらのことから、本実験の条件で多層膜を作製する場合、層厚が 25 nm 以上であれば、Co 層の純度と電流効率を 100%と見なした単純計算により、多層膜の飽和磁気モーメントを高い精度で予測できることがわかる。

一方図 8-3 中で、層厚が 10 nm 以下になると、層厚が薄くなるにつれて $\sigma_{\text{sCo-F}}$ と $\sigma_{\text{sCo-I}}$ の差が拡大することから、層厚が薄くなるにつれて Co 電析率が低下していくことがわかる。層厚 0.2 nm では Co 電析率は 0.75 にまで低下した。この Co 電析率の低下は、多層膜設計時の予測と、実際に作製される多層膜の飽和磁気モーメントとの乖離を引き起こすため、磁性制御の観点でも留意すべき現象である。層厚に依存した Co 電析率の低下は、試料作製時の電気化学的な現象に起因することは明らかである。Co 電析率を低下させる原因としては、例えば基板電位切り替えに伴う電気二重層の放/充電による非ファラデー電流の影響が考えられる。電気二重層の容量が一定と仮定すれば、Co 層を 1 層電析するごとに一定の電流量が非ファラデー電流として流れることになるため、層厚に反比例した Co 層の電流効率低下が生じることになる。しかし第 4 章で述べたように、電気二重層の容量は 1 浴法に対してはかなり小さいと見られ、また図 8-3 から、層厚 10 nm 以下での Co 電析率の低下は層厚と対数関数的な関係になると見られるため、本実験の結果は、非ファラデー電流が原因で Co 電析率の低下が発生したものとは考えにくい。また、Cu 層の析出電位は Co が還元を開始する電位よりも正側にあるため、Co 電析率の低下の原因としては、Cu 層析出電位における Co の再溶解も考えられる。その場合でも同様に、例えば基板電位が切り替わる毎に一定量の Co が再溶解するような単純なモデルでは必ずしも合理的な説明ができない。Co 電析率低下のメカニズムについては現在調査中であり、別途報告する予定である。

図 8-3 の $\sigma_{\text{sCo-I}}$ の層厚に依存した変化は、層厚が減少することで多層膜中の Co の飽和質量磁化が実際に低下することを示している。Mizukami ら [55]によって、マグネトロンスパッタで作製した、層厚が概ね 10 nm 以下の強磁性層において、層厚が薄くなるにつれて室温における飽和磁化が低下していく現象が報告されているが、この現象は、層が薄くなるほど原子スピンに対する束縛力が低下してキュリー温度が低下することに起因するものとされている [56]。図 8-3 に示した $\sigma_{\text{sCo-I}}$ の層厚に依存した変化はこれと矛盾しない。このため図 8-3 は、本実験の方法で Co/Cu 多層膜を作製した場合に、層の連続性などまで保障されるわけではないにせよ、原子層に匹敵するようなレベルの微細構造が膜中に導入でき

ることを示唆している。図 8-3 から、Co/Cu 多層膜中の Co の飽和磁化は、層厚が十分厚い場合と比較して層厚が 0.2 nm に至るまでに 10%程度低下することが分かった。

以上のことから、電析 Co/Cu 多層膜の飽和磁気モーメントは、層厚が 25 nm 以上であれば Co 電析率を 100%と見なした単純な理論計算によって比較的高い精度で予測できるが、層厚 10 nm 以下になると、Co 電析率の低下と Co の飽和質量磁化の低下により、単純な理論計算による予測と乖離してくることが分かった。

8.3.4 角型比

各試料の飽和磁気モーメント m_s に対する残留磁気モーメント (m_r) の比(角型比)を求めて図 8-4 に示した。図 8-4 から層厚が 100 nm 近傍のときに角型比が特に大きくなることがわかる。均一な強磁性体の飽和磁化状態から残留磁化状態への移行は、単磁区状態であった強磁性体の内部に磁区の核が発生し、磁壁が移動して磁区が成長することで生じると考えられる。しかし多層膜の内部には、非磁性層で隔たれた複数の強磁性層が存在することになるため膜全体が単磁区状態になることは無く、このため必ずしも磁区の核発生と磁壁移動で残留磁化状態への移行が説明できるわけではない。本実験の層厚 100 nm の試料は Co 層を 5 層含んでいたが、この試料の角型比は 0.9 であり、これは飽和磁気モーメントと残留磁気モーメントの差が Co 層 1 層分の飽和磁気モーメントよりも少ないことを示している。このことから、層厚 100 nm の試料が飽和磁化状態から残留磁化状態に移行する際に起こるのは特定の Co 層の磁気モーメント全体の回転ではなく、単磁区状態であった各々の Co 層内で一部の磁気モーメントが回転して、各 Co 層内に部分的な多磁区構造が生じることでであると推測できる。同様の推測は図 8-4 中の層厚が 100 nm を超える試料に対しても

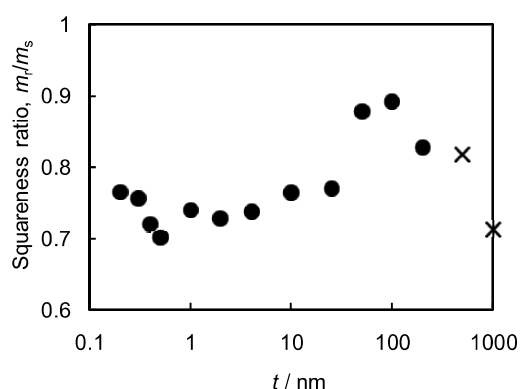


図 8-4 Co/Cu 多層膜の層厚と角型比の関係。角型比は、残留磁気モーメント m_r を飽和磁気モーメント m_s で割った値とした。図中の“×”型のマーカは、厚付した Co 単層膜の値を示す。

第 8 章

言える。このため層厚 100 nm の試料は、層厚がより厚い試料と比較して、残留磁化状態に移行する際に Co 層内に多磁区構造が導入され難くなっていることが推測できる。一方、層厚が 25 nm 以下になると角型比は再び低下し、層厚 0.2 nm に至るまで角型比は 0.7~0.8 程度であった。第 6 章に示したように、これまでの研究で、本実験の方法で層厚 25 nm 以下の Co/Cu 多層膜を作製すると、層厚の変化に伴って結晶構造や膜表面の凹凸構造が変化していくことが分かっており、また図 8-2 に示したように保磁力も大幅な変化を示す。このような様々な変化に関わらず角型比があまり変化しないことを考えると、この層厚 25 nm 以下の場合の角型比は、例えば試料間で共通している試料形状に強く支配されている可能性が考えられる。これは試料形状が類似していた厚さ 500 nm および 1000 nm の Co 単層膜の角型比もほぼ同程度であったことと矛盾しない。このメカニズムについては本実験の結果から特定できるわけではないが、例えば以下のような仮説により、層厚が異なっても類似した磁気的な状態が膜の内部に出現することを考えることができる。前章、あるいは 8.3.2 項で述べたように、本実験の試料では層厚が薄くなると、面内方向の磁化においては、Co 層間に強磁性的な結合が生じるものと見られる。このため、複数の Co 層にまたがった強磁性的な秩序が保たれる領域が発生すると考えられる。このような複数層にまたがる強磁性秩序領域が疑似的な磁区のように振る舞うと考えると、この疑似的な磁区の大きさは層厚の制約を受けないことになる。このため、層厚が異なっても類似した磁気秩序の状態が試料内部に生じ得ることが想定できる。また、この磁気秩序の状態は、層厚の制約を受けないという点では、厚い Co 単層膜の磁区構造とも共通性を持つと考えられる。

8.3.5 面直磁化

本実験で測定された面直方向の磁化曲線の特徴を表すため、面直方向の磁化曲線から $|H|=5$ kOe のときの磁気モーメント(m_{v5})と、 $|H|=15$ kOe のときの磁気モーメント(m_{v15})を読み取り、この両者の比 m_{v5}/m_{v15} を図 8-5 に示した。この値は、仮に試料が 5 kOe 以下の印加磁場で飽和すれば $m_{v5}/m_{v15} = 1$ となり、また 15 kOe に至るまで常磁性的であれば $m_{v5}/m_{v15} = 5[\text{kOe}]/15[\text{kOe}] = 1/3$ となるため、 m_{v5}/m_{v15} の値により本実験における面直方向の磁化曲線の特徴を描出することができる。なお磁化曲線から m_{v5} および m_{v15} を読み取る際、図 8-1(d) や (f) に例示した逆ヒステリシス状曲線の影響は無視できた。

図 8-5 からわかるように、層厚 10 nm 以下の試料では、層厚が薄くなるほど、より低い印加磁場で飽和に近づく傾向が見られた。一方、層厚 25 nm 以上の試料の面直方向の磁化曲線は、図 8-1(f)と同様に ± 15 kOe の範囲内でほぼ直線状であった。このため図 8-5 では

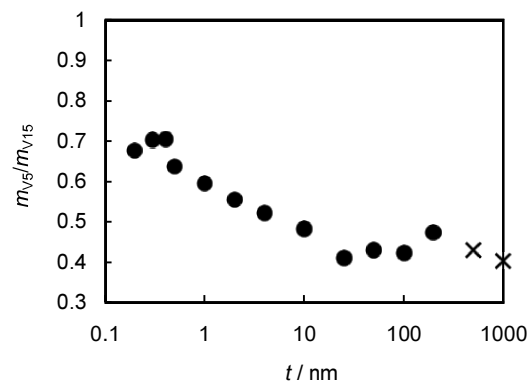


図 8-5 面直方向の磁場 H に対する $|H|=5$ kOe の時の磁気モーメント(m_{v5})と $|H|=15$ kOe の時の磁気モーメント(m_{v15})の比を、層厚に対してプロットした。 m_{v5}/m_{v15} は、面直方向の磁場が ± 15 kOe の範囲内の試料の飽和の度合いを表す。もし $|H| \leq 5$ kOe で飽和すれば $m_{v5}/m_{v15}=1$ となり、 $|H|=15$ kOe まで常磁性的であれば $m_{v5}/m_{v15}=1/3$ となる。図中の“x”型のマーカは、厚付した Co 単層膜の値を示す。

m_{v5}/m_{v15} の値が層厚 25 nm 以上で低く安定しているが、これは層厚 25 nm 以上の試料における面直磁化の飽和しやすさと層厚の相関を否定するものではなく、本実験の印加磁場の範囲では、これ以上の層厚の面直磁化の飽和しやすさを把握できなかったことを表している。このため図 8-5 は、少なくとも層厚 10 nm 以下では、層厚の減少に伴って面直方向の磁化容易性が強まっていくことを示している。Co/Pt 多層膜 [57]や Co/Pd 多層膜 [58]では高い垂直磁気異方性が発現することが知られているが、本実験の結果は電析 Co/Cu 多層膜でも面直方向の磁化容易性に変化が生じることを示している。本実験から面直方向の磁化容易性の原因を推測することは困難であるが、例えば、現時点では未解明であるが、膜中の組織や表面形態などによる形状異方性が原因となっている可能性が考えられる。また、構造の類似性から考えると、本実験で作製した Co/Cu 多層膜においても、Co/Pt 多層膜や Co/Pd 多層膜と同様の機構による磁気異方性の変化が起こっている可能性も考えられる。

8.4 結言

電気量制御装置を用いて様々な層厚の Co/Cu 多層膜を圧延真鍮基板に電析し、その磁気特性を調べた。面内方向の VSM 測定から得られた保磁力、飽和磁化および角型比、また面直磁化の飽和のしやすさについて層厚との関係を調べたところ、これらの特性は層厚に応じて変化する、具体的には以下のように変化することが分かった。

第 8 章

- 保磁力は，Co 単層膜では約 25 Oe であったが，層厚が概ね 0.5～4 nm の時に極大となり約 130 Oe まで増加する。
- 飽和磁気モーメントは，層厚が 25 nm 以上であれば Co 層の理論電析量に強く依存するが，層厚が 10 nm 以下の場合，層厚が薄くなるほど Co 電析率の低下と Co の飽和質量磁化の低下が起こり，これらに伴って層厚が薄くなるほど飽和磁気モーメントは低下する。
- 角型比は，層厚が 100 nm 前後の時に特異的に大きくなり，他の場合が概ね 0.7～0.8 であるのに対し，層厚 100 nm の時には 0.9 に達する。
- 面直磁化は，少なくとも層厚が 10 nm 以下の場合には，層厚が薄くなるにつれて，より低い印加磁場で飽和しやすくなる傾向を示す。

第9章 総括

第9章 総括

9.1 本研究で得られた成果

本論文は、めっき法で多層膜を作製する技術のひとつである1浴法に関して、この手法の技術進展を目指した開発と、作製された多層膜の評価結果について論じた。1浴法は、低コストなナノ材料作製法、あるいはめっき皮膜を高機能化する手段として期待できるが、適切な成膜制御技術が確立されていなかった。そこで層厚を正確に制御する装置の開発と、その装置で作製したCo/Cu多層膜の評価を行うことで、以下に述べる成果を得た。

第2章「電気量制御装置の開発」

2種類の金属を含むめっき液を使うと、成膜基板となる陰極の電位(陰極電位)により電析物の組成を変えることができるため、陰極電位を変調しながら電析することで多層膜が得られる。従来、層厚は電析時間で制御されていたが、陰極電位を一定にしても成膜速度は不安定なため、ナノレベルの層厚を正確に制御できなかった。この問題に対して成膜速度に関わらず層厚を正確に制御する電気量制御装置を開発した。めっきの成膜速度は電解電流に比例し、電析物の量は電気量に比例する。変動する電流で運ばれる電気量を正確に管理できる回路を考案して装置化した。この装置により、単原子層の成膜に相当する電気量を誤差1%以下で制御できた。これにより、1浴法による高精度な実験を実施するための成膜装置技術を確立した。

第3章「電気量制御装置による多層膜電析量の安定化」

電気量制御装置の目的である、多層成膜における電析量の制御精度向上を確認するため、層厚50nmのCo/Cu多層膜の成膜実験を行った。蛍光X線分析と電解電流の解析により、試料中のCo層およびCu層の質量が電気量に比例することを確認した。また、この実験によって判明した電気量制御法に特有な成膜技術上の課題について、実験結果を踏まえた対策案を提示した。

第4章「電解電流計測・解析システムの開発と多層膜電析への応用」

1浴法における多層膜の成長過程を正確に把握するために、電解電流を高分解能で長時間計測して解析するシステムを開発した。このシステムによって電気量制御法による層厚5nmのCo/Cu多層膜成膜中の電解電流の解析を行った。1試料中でCo層1層の電析に要

第 9 章

する時間はほぼ一定だが、Cu 層の電析時間は不安定であった。また Co 層 1 層の電析中にも電解電流が変化することが分かった。電気量制御法の誤差要因である非ファラデー電流の影響を見積ったところ、その影響は小さいことが分かった。

第 5 章「電気量制御による多層構造の改善」

電気量制御法による多層構造改善効果を検証するため、層厚を電析時間で制御する従来法と電気量制御法で層厚 5 nm の Co/Cu 多層膜を作製し、断面観察による多層構造の比較と電解電流の解析を行った。従来法で作製した試料では層厚にばらつきが生じていたが、このばらつきもファラデーの法則に従っていた。電気量制御法で作製した試料では層厚のばらつきが改善した。これにより、電気量制御法では、成膜速度の変動があっても、正確に層厚を制御できることが確認できた。

第 6 章「電析 Co/Cu 多層膜の結晶構造」

1 浴法で作製された Co/Cu 多層膜の微細構造に関する基礎的な知見を得るために、真鍮板上に様々な層厚の試料を作製し、X 線回折による結晶構造評価と、FE-SEM による膜表面形態の観察を行った。Co 層は厚い場合にはバルクと同じ hcp 結晶相を含むが、層厚が 25~100 nm の場合は Cu 層と同じく fcc 結晶相だけを含む。また層厚が 10 nm 以下になると Co 層と Cu 層の fcc 構造の格子定数が同一になる。さらに層厚が 1 nm 以下の範囲でも層厚に応じて X 線回折図形が変化することから、1 浴法で原子層レベルの内部構造の制御が可能であることが示唆された。膜の表面形態も層厚に応じて変化し、層厚が 10 nm 以下になると膜表面に粗大な粒状組織が現れることが分かった。

第 7 章「電析 Co/Cu 多層膜の内部構造と保磁力」

多層膜化によるめっき膜の物性制御の可能性を探るため、真鍮板上に層厚 4 nm の Co/Cu 多層膜を作製して VSM で磁気特性を評価した。多層膜の保磁力は厚付した Co 単層膜に比べて約 5 倍に増加した。断面の FE-SEM 観察と EBSD 測定の結果から、膜内部に Co/Cu 多層構造を内包する柱状結晶粒が成長し、その結果、多層構造が屈曲することが分かった。この膜の内部構造から、多層膜の保磁力が増加する原因は Co 層の間に生じるトポロジカル結合であることが推測された。

第 8 章「電析 Co/Cu 多層膜の磁性の層厚依存性」

Co/Cu 多層膜の磁気特性が層厚によってどのように変化するかを調べた。真鍮板上に様々な層厚の Co/Cu 多層膜を作製し、VSM で磁気特性を評価した。面内方向の保磁力、飽和磁化および角型比について調べたところ、保磁力は、Co 単層膜では 25 Oe であったが

第9章

多層膜では増加し、層厚が 0.5~4 nm の時に極大となって 130 Oe まで増加した。飽和磁気モーメントは層厚 25 nm 以上であれば Co の理論電析量に強く依存するが、層厚 10 nm 以下では、層厚が薄くなるほど室温での Co の飽和質量磁化が低下することが分かった。さらに層厚 10 nm 以下では Co の電析量が理論量に比べて少なくなり、この双方によって層厚が薄くなるほど飽和磁気モーメントは低下した。角型比は概ね 0.7~0.8 であったが、層厚 100 nm 前後で特異的に 0.9 に増加した。面直磁化の飽和しやすさについて調べたところ、少なくとも層厚が 10 nm 以下の場合には、層厚が薄くなるほど、より低い印加磁場で飽和しやすくなることが分かった。

9.2 今後の展望

前節に記した成果により、本研究によって 1 浴法の成膜制御技術を確立し、またこの方法によって作製した Co/Cu 多層膜の、磁性膜としての新しい応用の可能性を示すことができた。これにより、1 浴法多層膜によるめっき法の新しい可能性を開拓することができた。

電気量制御法は 1 浴法に対して汎用的に利用できる成膜制御技術であるため、広く普及させることで、より多くの技術進展に貢献できるものと考えられる。めっきは簡単な装置で実施できる成膜法である反面、その成膜過程が複雑であり、1 浴法による多層膜研究には実験精度の問題が付きまっていたが、この成膜技術を導入することで、本論文に示したような、かなり精度の高い多層膜作製が可能になる。これにより、めっき法による多層膜の物性研究の高精度化が期待できる。また 1 浴法自体にも、例えば第 3 章に示した面内ばらつきや第 8 章に示した電析率の低下など、まだ取り組むべき課題は多い。このような課題に対する取り組みにおいても、電気量制御装置は有用な実験ツールとなるであろう。電気量制御装置は実験装置として製品化されており、一般に利用が可能な技術となっている [59]。

本研究の実験には多層膜研究においてポピュラーな Co/Cu 多層膜を用いたが、この系についてだけ考えても、例えばめっき液の組成に関して検討の余地が十分にある。工業的に利用されているめっき液の多くには光沢剤と呼ばれる成分が添加されており、膜の表面に鏡面状の平滑性を与える効果が得られる。Co/Cu 多層膜用のめっき液に適切な光沢剤はまだ発見されていないが、もし有効な光沢剤が開発されれば、本論文の第 7 章で示したようなジグザグな多層構造の生成が抑制され、層厚によらず平坦な層の多層構造が作製できる可能性がある。本論文ではジグザグ多層膜によってもたらされる保磁力の増加について

第 9 章

述べたが、そこでも触れたように、層の屈曲は多層膜の用途によっては特性を阻害する要因として働く。このため、平坦な層が得られるめっき液が開発されれば、ナノ材料の作製技術として新しい発展が期待できるであろう。

多層膜の物性研究はまだ途上にあり、今後も様々な有用な特性が発見される可能性は高い。本論文の第 7 章、第 8 章で述べた Co/Cu 多層膜の磁性の変化はその一例に過ぎないと考えるべきであろう。これまでも触れたように、めっき法による多層膜研究では、ドライプロセスで作製されたナノ材料を低コストなめっき法で再現することが 1 つの方向性となっているが、第 6 章、第 7 章などの結果からもわかるように、組成と層の厚さが目的の構造に合致するように多層膜を電析しても、膜の内部には多層構造以外にも自発的に生成する組織が存在し、それが膜の特性に強く影響することがあり得る。また、その結果として他の成膜法では得難い有用な特性が発現することも考えられる。この点を考えると、他の成膜法で行われている研究の結果にとらわれすぎずに、めっき法独自の観点で多層膜の特性の調査、あるいは応用開発を進めることが、有益な結果を得るために有効な 1 つの着眼点になるかもしれない。

参考文献

- [1] 渡辺 徹; ナノプレーティング 高精細めっき技術: 日刊工業新聞社, 2004, p. 14.
- [2] 春山志郎; 表面技術者のための電気化学: 丸善, 2001, p. 141.
- [3] 日本規格協会; JIS ハンドブック 金属表面処理: 日本規格協会, 2013.
- [4] 土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一, “クエン酸を用いた電気ニッケルめっき浴”, *表面技術*, 第 52 巻, 第 6 号, pp. 462-466, 2001.
- [5] 永山富男, 水谷泰, 中村俊博, 篠原長政, “ニッケル-鉄合金めっき皮膜の熱膨脹特性”, *表面技術*, 第 57 巻, 第 10 号, pp. 733-737, 2006.
- [6] 林 秀考, “複合めっき-共析のメカニズムと最新応用”, *表面技術*, 第 57 巻, 第 7 号, pp. 466-470, 2006.
- [7] S. Arai, E. Shinada and T. Saito, "Field emission properties of Cu/multiwalled carbon nanotube composite films fabricated by an electrodeposition," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 43, no. 4, pp. 399-405, 2013.
- [8] 電気鍍金研究会; 現代めっき教本: 日刊工業新聞社, 2011, p. 124.
- [9] 斉藤 圃, 本間英夫, 山下嗣人, 小岩一郎; 入門 新めっき技術: 工業調査会, 2007, p. 276.
- [10] 大塚秀幸, 佐藤祐一, “電析法による Co/Pd ナノ多層膜作製のオートメーション化”, *表面技術*, 第 53 巻, 第 12 号, pp. 852-856, 2002.
- [11] 渡辺 正, 益田秀樹, 渡辺正義, 金村聖志; 基礎化学コース 電気化学: 丸善, 2001, p. 130.
- [12] 渡辺 徹, “超格子薄膜の作製の可能性”, *表面技術*, 第 45 巻, 第 12 号, pp. 1244-1249, 1994.
- [13] 松永守央, “パルス電流による表面処理”, *表面技術*, 第 46 巻, 第 12 号, pp. 1079-1082, 1995.
- [14] J. Yahalom and O. Zadok, "Formation of composition-modulated alloys by electrodeposition," *J. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 2, pp. 499-503, 1987.

参考文献

- [15] 宝賀 剛, 山田昭弥, 上田勇治, “マイコン制御によるパルス電析 Co/Cu 膜の電気抵抗および磁性”, *日本金属学会誌*, 第 64 卷, 第 9 号, pp. 739-742, 2000.
- [16] 新庄輝也; 人工格子入門 新材料創製のための: 内田老鶴圃, 2002.
- [17] 藤森啓安, 新庄輝也, 山本良一, 前川禎通, 松井正顕; 一新素材を拓くー金属人工格子: アグネ研究センター, 1995.
- [18] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828-4830, 1989.
- [19] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau and F. Petroff, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 2472-2475, 1988.
- [20] P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt and A. Suna, "Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 2, pp. 178-180, 1985.
- [21] W. M. Yang, T. Tsakalakos and J. E. Hilliard, "Enhanced elastic modulus in composition-modulated gold-nickel and copper-palladium foils," *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 3, pp. 876-879, 1977.
- [22] 三宅正二郎, “第 77 回武井記念講演会「薄膜トライボロジーーゼロ摩耗, 超潤滑を目指してー」”, *表面技術協会第 127 回講演大会講演要旨集*, pp. 354-361, 2013.
- [23] 服部智哉, 兼子佳久, 橋本 敏, “電気めっき法により作製した Co/Cu 多層膜の耐摩耗性の層厚さ依存性”, *日本金属学会誌*, 第 73 卷, 第 4 号, pp. 306-311, 2009.
- [24] 三宅猛司, 久米道之, 山口浩一, 箕浦秀樹, “電析法により作製された Cu/Ni-P 多層膜の硬度と摩擦特性”, *表面技術*, 第 52 卷, 第 9 号, pp. 639-644, 2001.
- [25] Y. Kaneko, H. Sakakibara and S. Hashimoto, "Microstructure and Vickers hardness of Co/Cu multilayers fabricated by electrodeposition," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 3931-3937, 2008.
- [26] J. Lamovec, V. Jović, M. Vorkapić, B. Popović, V. Radojević and R. Aleksić, "Microhardness analysis of thin metallic multilayer composite films on copper substrates," *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.*, vol. 47, no. 1, pp. 53-61, 2011.

参考文献

- [27] A. Tokarz, T. Frączek, Z. Bałaga and Z. Nitkiewicz, "Structure, Hardness and Thermal Stability of Electrodeposited Cu/Ni Nanostructured Multilayers," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 247-252, 2007.
- [28] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela and A. Fert, "Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 19, pp. 2484-2486, 1994.
- [29] 篠原直行, 新井 進, 金子紀男, 若林信一, “電位パルス電解法による Cu/Cu-Sn 合金積層皮膜の作製”, *表面技術*, 第 52 卷, 第 10 号, pp. 693-697, 2001.
- [30] 石田拓也, 生駒直弥, 池田慎吾, 金澤大志, 中野正基, 藤田直幸, “多層膜を前駆体とした Fe-Pt 薄膜磁石のウェットプロセス形成”, *表面技術協会第 127 回講演大会要旨集*, p. 112, 2013.
- [31] E. Chassaing, A. Morrone and E. Schmidt, "Nanometric Cu-Co Multilayers Electrodeposited on Indium-Tin Oxide Glass," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 5, pp. 1794-1797, 1999.
- [32] N. V. Myung and K. Nobe, "Electrodeposition of Ni/Cu Multilayers," *Plat. & Surf. Fin.*, vol. 87, no. 6, pp. 125-134, 2000.
- [33] K. Liu, K. Nagodawithana, P. C. Searson and C. L. Chien, "Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 11, pp. 7381-7384, 1995.
- [34] 海沼清三, 高橋英樹, “パルスめっき法による Co-Cu 膜の磁気抵抗効果”, *日本応用磁気学会誌*, 第 19 卷, 第 5 号, pp. 889-892, 1995.
- [35] 成田 博, 高根直人, “電位制御による電析コバルト/銅多層膜の構造観察”, *長野県工業技術総合センター研究報告*, 第 2 卷, pp. P21-P23, 2007.
- [36] A. Bartók, A. Csik, K. Vad, G. Molnár, E. Tóth-Kádár and L. Péter, "Application of Surface Roughness Data for the Evaluation of Depth Profile Measurements of Nanoscale Multilayers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 7, pp. D253-D260, 2009.

参考文献

- [37] Á. Cziráki, M. Köteles, L. Péter, Z. Kupay, J. Pádár, L. Pogány, I. Bakonyi, M. Uhlemann, M. Herrich, B. Arnold, J. Thomas, H. D. Bauer and K. Wetzig, "Correlation between interface structure and giant magnetoresistance in electrodeposited Co–Cu/Cu multilayers," *Thin Solid Films*, vol. 433, no. 1-2, pp. 237-242, 2003.
- [38] A. Yamada, T. Houga and Y. Ueda, "Magnetism and magnetoresistance of Co/Cu multilayer films produced by pulse control electrodeposition method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 239, no. 1-3, pp. 242-275, 2002.
- [39] ASM Handbook Committee; Metals handbook 8th ed. vol. 8: American Society for Metals, 1973, p. 287.
- [40] Y. Nakamoto, M. Yuasa, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi, "Mechanical properties of a nanocrystalline Co–Cu alloy with a high-density fine nanoscale lamellar structure," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 9, pp. 731-734, 2008.
- [41] M. Yuasa, H. Nakano, Y. Nakamoto, M. Hakamada and M. Mabuchi, "Ferromagnetic Properties of Co-Cu Alloy with Nanoscale Lamellar Structure," *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 2, pp. 419-422, 2009.
- [42] I. Modder, E. Schoonderwaldt, G. Zhou and H. Bakker, "Magnetic properties of mechanically alloyed Co–Cu," *Physica B*, vol. 245, no. 4, pp. 363-375, 1998.
- [43] R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen and R. Bormann, "High resolution microstructure analysis of the decomposition of Cu₉₀Co₁₀ alloys," *Acta Mater.*, vol. 44, no. 6, pp. 2567-2579, 1996.
- [44] D. L. Khalyapin, D. P. Kim, J. Kim, I. A. Turpanov, A. Y. Beten'kova, G. V. Bondarenko, T. N. Isaeva and I. Kim, "Effect of alloy formation processes in the Co-Cu system on the magnetic and magnetoresistance properties of multilayer Co/Cu films with ultrathin Co layers prepared by DC magnetron sputtering," *Phys. Solid State*, vol. 52, no. 9, pp. 1787-1796, 2010.
- [45] I. Y. Protsenko, I. V. Cheshko and J. Javorsky, "Solid solution formation in Cu/Co ultrathin film systems," *Funct. Mater.*, vol. 13, no. 2, pp. 219-222, 2006.
- [46] C. Michaelsen, "On the structure and homogeneity of solid solutions: The limits of conventional X-ray diffraction," *Philos. Mag. A*, vol. 72, no. 3, pp. 813-828, 1995.

参考文献

- [47] P. Gupta, D. Shivagan, D. Pandya, S. Kashyap and S. Chaudhary, "STUDIES ON ELECTRODEPOSITED NANOMETRIC Co/Cu MULTILAYERS," *Int. J. Nanosci.*, vol. 5, no. 04n05, pp. 505-510, 2006.
- [48] T. Ohgai, N. Goya, Y. Zenimoto, K. Takao, M. Nakai and S. Hasuo, "CPP-GMR of Co/Cu Multilayered Nanowires Electrodeposited into Anodized Aluminum Oxide Nanochannels with Large Aspect Ratio," *ECS Trans.*, vol. 50, no. 10, pp. 201-206, 2013.
- [49] D. Rafaja, C. Schimpf, V. Klemm, G. Schreiber, I. Bakonyi and L. Péter, "Formation of microstructural defects in electrodeposited Co/Cu multilayers," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 11, p. 3211–3222, 2009.
- [50] M. Shima, L. Salamanca-Riba, R. McMichael and T. Moffat, "Correlation Between Structural Imperfection and Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Co/Cu Multilayers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, pp. C518-C523, 2001.
- [51] B. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. Troulloud, A. Gupta, R. Wanner, W. Gallagher, P. Rice and S. Parkin, "Néel “orange-peel” coupling in magnetic tunneling junction devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 15, pp. 2373-2375, 2000.
- [52] J. Zhang and R. White, "Topological coupling in magnetic multilayer films," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 8, pp. 5113-5115, 1996.
- [53] J. Hanmin, S. Dongsheng, G. Cunxu and H. Kim, "Inverted hysteresis loops: Experimental artifacts arising from inappropriate or asymmetric sample positioning and the misinterpretation of experimental data," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, no. 1, pp. 56-60, 2007.
- [54] 国立天文台; 理科年表 平成 13 年: 丸善, 2001, p. 491.
- [55] S. Mizukami, Y. Ando and T. Miyazaki, "The Study on Ferromagnetic Resonance Linewidth for NM/80NiFe/NM (NM=Cu, Ta, Pd and Pt) Films," *Jpn. J. Apl. Phys.*, vol. 40, no. 2A, pp. 580-585, 2001.
- [56] 宮崎照宣; スピントロニクスー次世代メモリ MRAM の基礎ー: 日刊工業新聞社, 2004, p. 42.
- [57] 常光幸美, 柏原 智, 林 安徳, “電析磁性ナノ構造の機能性”, 表面技術, 第 49 卷, 第 12 号, pp. 1351-1355, 1998.

参考文献

- [58] K. Kudo, K. Kobayakawa and Y. Sato, "Preparation of multilayered Co/Pd nanostructure films by electroplating and their magnetic properties," *Electrochim. Acta.*, vol. 47, no. 1-2, pp. 353-357, 2001.
- [59] 製造元：NSE(エヌ・エス・イー); 電気量制御装置(型名：EQC-1), 長野県諏訪郡下諏訪町 4429-2, TEL 0266-28-9539.

研究業績

【本論文に関する査読付論文】

- (1) 高根直人, 成田 博, “電気量制御装置の開発”, *Electrochemistry(電気化学および工業物理化学)*, vol.75, no. 11, pp. 879-884, 2007. [第2章]
- (2) N. Takane, H. Narita and S. Arai, “Development of Measurement and Analysis System for Electrolytic Current and Application to Multilayer Electrodeposition with a Coulomb Controller,” *Electrochemistry*, vol. 79, no. 3, pp. 156-162, 2011. [第3章]
- (3) N. Takane, H. Narita and S. Arai, “Improved Electrodeposited Multilayer Structure by Coulomb Controller,” *Electrochemistry*, vol. 79, no. 7, pp. 558-560, 2011. [第4章]
- (4) N. Takane, H. Narita and S. Arai, “Effectiveness of Coulostatic Electrodeposition of Multilayers,” *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, vol. 62, no. 9, pp. 463-468, 2011. [第5章]
- (5) N. Takane, H. Narita, Y. Kurogouchi and S. Arai, “Crystal structure of Co/Cu multilayers prepared by pulse potential electrodeposition with precisely controlled ultrathin layer thickness,” *AIP Advances*, vol. 3, no. 2, 022119, 2013. [第6章]
- (6) N. Takane, H. Narita, Xi. Liu and S. Arai, “Magnetic Properties and Microstructure of Electrodeposited Co/Cu Multilayers,” *Electrochemistry*, vol. 81, no. 12, pp. 966-970, 2013. [第7章]
- (7) 高根直人, 成田 博, 曾根原浩幸, 劉 小晰, 新井 進, “電析 Co/Cu 多層膜の層厚に依存した磁気特性の変化”, *表面技術*, vol.65, no. 2, pp. 99-103, 2014. [第8章]

【本研究に関連する国際会議発表】

- (1) N. Takane, H. Narita and S. Arai, “Dependence of Crystal Structure of Electrodeposited Co/Cu Multilayers on Nanometric Layer Thickness,” *ADMETAPlus 2012 : 22nd Asian Session*, Abstract P-24 (2 pages), Oct. 2012.

【本研究に関連する国内学会発表】

- (1) 高根直人, 成田 博, “電析多層成膜のための電気量制御装置の開発”, *表面技術協会第117回講演大会*, 講演予稿集 p. 27, 2008年3月

研究業績

- (2) 高根直人, 成田 博, 新井 進, “電気量制御法によるめっき多層膜の構造改善”, *表面技術協会第121回講演大会*, 講演予稿集 p. 184, 2010年3月
- (3) 高根直人, 成田 博, 黒河内靖子, 新井 進, “電析コバルト／銅多層膜の層厚に依存した結晶構造の変化”, *表面技術協会第127回講演大会*, 講演予稿集 p. 164, 2013年3月

[本研究に関連する知的財産]

- (1) 「電気量制御装置、電気量制御型電源及び電気回路」, 特許 4953319 号(2012年3月23日登録), 発明者：高根直人, 出願人：長野県

[その他の査読付き論文]

- (1) N. Yamada, H. Yamazaki, M. Watanabe, N. Takane, T. Iri, K. -I. Gondaira, J. Z. Liu, R. N. Shelton, M. Fujisawa, S. Shin, S. I. Shamoto, M. Sato and K. Kohn, “Polarization analysis of x-Ray absorption at the O_{1s} absorption edge in $PrBa_2Cu_3O_7$: Unusual electronic structure in CuO_2 plane,” *Physica C*, vol. 282-287, no. 8, pp. 963-964, 1997.
- (2) 高根直人, 成田 博, 永谷 聡, “電気めっきと無電解めっきを併用したニッケル－リン合金多層膜の作製”, *表面技術*, vol. 57, no. 11, pp. 784-788, 2006.

謝 辞

本研究は多くの協力を受けて遂行されたものであり、それらに対する感謝の意をここに記す。役職等は本論文執筆時のものとした。

筆者が信州大学大学院総合工学系研究科(以降、本研究科と記す)システム開発工学専攻に社会人特別選抜により入学したのは、主指導教員を務めて頂いた新井 進 教授の強い勧めによるものである。この勧めと先生のご指導によって本論文は完成に至ることができた。新井先生は、筆者が所属する長野県工業技術総合センター(以降、工技センターと記す)精密・電子技術部門の前身である精密工業試験場に在籍されていたことがあり、筆者の先輩にあたる。今回のような学位取得の機会が得られたのは、この所縁に基づく。ここに改めて新井先生に謝意を表す。

副指導教員を務めて頂いた杉本公一 教授には、本論文への記載には至らなかったが、機械特性評価の実験結果について貴重な助言を頂戴した。また、研究遂行や研究関連文書の記述等についても貴重な助言を頂戴した。深く感謝申し上げます。

同じく副指導教員を務めて頂いた劉 小晰 教授には、本論文に関連して、筆者在学中に2編の論文に共同研究者として参加して頂いた。その際、実験結果の解釈において、多くの助言により筆者の見識不足を補って頂いた。深く感謝申し上げます。

本研究科 物質創成科学専攻 樽田誠一 教授、東京工業大学 精密工学研究所 曾根正人 准教授には、ご多忙中にも関わらず、本論文の審査委員を務めて頂いた。両先生に深く感謝申し上げます。

筆者がめっき多層膜の研究を開始したのは10年あまり以前のことであるが、この研究は開始当初から工技センター 成田 博 主任研究員と共同研究者として推進してきたものである。本論文の全編は成田主任研究員との共著論文に基づいていることを明記して、謝意を表す。

筆者の本研究科への在籍は、工技センターにおいては職員研修の一環として取り扱って頂いた。この研修へと送り出して頂いた工技センターの各位、また事務処理等の労を執って頂いた長野県商工労働部ならびに関係部署の各位に謝意を表す。また、本研究に関する実験では、工技センター 材料技術部門および精密・電子技術部門が所管する設備を使用し、また多くの工技センター職員にアドバイスを頂戴した。協力頂いた関係各位に感謝す

謝 辞

る。特に、三沢雅芳 化学部長，松本地方事務所商工観光課 高野唯史 主任(当時は工技センター)，牧村美加 主任研究員，小松 豊 研究員，上条和之 研究員，黒河内靖子 研究企画員兼主任研究員，米久保 荘 主任研究員，寺島潤一 研究員，曾根原浩幸 研究員には，本実験に関する設備使用法の指導やデータ取得作業の協力を頂いた。深く感謝する。

本論文が完成に至るまでには家族の協力が不可欠なものであった。妻 由美，長男 開，長女 あすみへの感謝の意を末筆に記す。

[著作権について]

本論文は筆者が信州大学に提出して審査を受けた博士学位論文であり、本論文の著作権は筆者が保有する。

第2章から第8章までの内容は本論文の103ページに[本論文に関係する査読付論文]として記載した既発表論文に基づいているが、雑誌出版団体等が著作権を保有しているものについては本論文への転載の許諾を得ている。

[筆者情報]

高根 直人 (たかね なおと)

電気通信大学 電気通信学部 卒業

電気通信大学大学院 電気通信学研究科 博士前期課程 修了

長野県工業技術総合センター 在職中

2012年4月 信州大学大学院 総合工学系研究科 博士課程 入学