

氏名(本籍・生年月日) 高根直人(長野県 昭和46年12月26日)
学位の種類 博士(工学)
学位記番号 甲第605号
学位授与の日付 平成26年3月20日
学位授与の要件 信州大学学位規程 第5条第1項該当
学位論文題目 めっき法によるナノ多層膜に関する研究
論文審査委員 主査 教授 新井 進 教授 杉本公一
教授 劉 小晰 教授 樽田誠一
准教授 曾根正人(東京工業大学)

論文内容の要旨

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：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50 nm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：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5 nm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：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：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：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。

第9章：本研究を総括し、今後の展望を述べた。