

「水素誘起空孔による拡散促進効果を利用した機能性合金薄膜の作製」

兵庫県立大学大学院工学研究科

福室 直樹

1 研究の背景と目的

めっきプロセスは、エレクトロニクスにおける銅微細配線形成や電子部品の回路実装、自動車や機械部品の表面処理、磁歪式トルクセンサー用薄膜の製造等に幅広く応用されている。めっきプロセスでは、高過電圧下で金属原子の析出と同時に水素発生が起こるため、めっき膜中に過飽和の水素原子が容易に共析される。この水素の存在状態によってめっき膜のひび割れや剥離、電磁気特性の異常等が引起されることが実用上で問題となっている。しかし、これまでめっき膜中の水素の挙動は詳細に調べられていなかった。申請者は、昇温脱離スペクトル(TDS)によりめっき膜中の水素の存在状態を調べる研究を5年程前から開始し、水素の共析とともに空孔-水素クラスター(Vac-H)として多量に生成した空孔によって金属原子の拡散が促進され、様々な現象が引起されることをようやく突き止めた¹⁾。これまでに銅(Cu)、ロジウム(Rh)および白金(Pt)のめっき膜について Vac-H が多量に生成した場合に、室温または再結晶温度よりも低温で劇的な結晶粒成長が起こることを報告している²⁻⁴⁾。さらに、最近、銅基板上に析出したパラジウム(Pd)めっき膜において、室温で水素の脱離とともに界面相互拡散が進行して Cu-Pd 合金層が形成される現象を発見した⁵⁾。このような界面相互拡散現象を制御して利用することによって次世代超高記録密度磁気記録媒体として期待される L1₀型構造の磁性合金膜(Fe-Pd, Co-Pd 等)をめっきプロセスによって低温で形成することが可能になると考えられる。本研究では、めっき膜中の水素誘起超多量空孔による拡散促進効果を利用して種々の機能性合金薄膜を作製することを目的とする。

2 研究方法・研究内容

はじめに Pd めっき膜について観察された二つの顕著な水素誘起拡散現象の結果を紹介する。図1は銅基板上のPd膜断面の透過電子顕微鏡(TEM)像である。析出直後のPd膜中の水素含有率は $x = \text{H/Pd} = 7.7 \times 10^{-2}$ であり、銅基板上に50 nmより小さいランダムな結晶粒からなるPd膜が見られた(図1(a))。1ヵ月後、Pd膜中の水素含有率は $x = 1.2 \times 10^{-2}$ に減少し、Pd膜は粗大な柱状晶に変化していた(図1(c))。さらに、Pd膜と銅基板との間に厚さ約500 nmのコントラストの異なる層が見られた。暗視野像(図1(d))から、この層内には500 nmの大きな晶粒と微細な結晶粒が混在し、電子回折図形(図1(e)~(g))の解析と組成分析の結果から、この層はCu-21 at%Pd合金層であることがわかった。このように水素の脱離とともに、Pd膜の微細結晶粒から粗大柱状晶への劇的な粒成長と、界面相互拡散によるCu-Pd合金層の形成が起こったのである。これは、Cu/Pd拡散対の高温実験で観察される拡散誘起粒界移動(DIGM)および拡散誘起再結晶(DIR)に匹敵する拡散現象と考えられる。

本研究では、このような水素誘起拡散現象を機能性合金薄膜の作製に応用するため、下記①~③の検討項目を実施した。

① めっきプロセスにおける水素の挙動解析

・めっき条件の検討

めっき浴は、金属塩の種類(硫酸塩、塩化物等)、錯化剤(クエン酸、EDTA等)、支持電解質(塩化アンモニウム、酢酸ナトリウム等)、pH緩衝剤(ホウ酸、リン酸等)、

および種々の光沢剤と平滑剤(PEG 等の水溶性高分子や界面活性剤)を用いて調製され、これらの組合せと濃度、溶液の pH と温度によって錯体の構造は変化して、過電圧や化学種の表面吸着作用は影響される。さらに、電解条件(電解電圧、電流密度等)によって析出する膜の構造(結晶粒径、結晶配向性、表面形態等)は複雑に影響される。実用上では、平滑で欠陥がない均一なめっき膜を効率良く得るため、水素発生が起こらず、できるだけ水素の影響を少なくする析出条件が用いられている。これまでの検討から、塩化物イオンや膜表面に強く吸着する高分子や化学種を用いた時に水素発生量が少なくても膜中の水素濃度が高くなる傾向が得られているので、さらに水素の存在状態を制御して多量に導入する条件を検討する。

- ・水素発生量の測定：電解に要した電気量とファラデーの法則から重量法によってめっき膜析出の電流効率を計算し、水素の発生量を求めた。

- ・膜中の水素含有量および水素脱離量の測定：TDS によって水素熱脱離スペクトルを測定し、全脱離水素量から膜中の水素含有率 $x = H/M$ を求めた。脱離ピークの温度から水素の存在状態(格子間、空孔、粒界、ボイド等)を解析し、水素の存在状態と濃度の経時変化を調べた。

② 熱処理による構造変化と水素誘起拡散促進効果の解析

- ・X 線回折(XRD)：XRD パターンから膜の格子定数、結晶粒径、結晶配向性、相構造を解析し、水素脱離と熱処理による変化を調べた。

- ・透過電子顕微鏡(TEM)：膜の膜面と断面の組織観察を行い、粒成長、ボイドの生成、相構造の変化を調べた。断面 TEM 観察用試料の作製にはマイクロトーム法またはイオンミリング法を用いた。

- ・界面相互拡散の評価：電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)に付属のエネルギー分散型 X 線分光(EDS)を用い、膜断面の X 線分析と元素マッピングを行って拡散の状態を調べた。

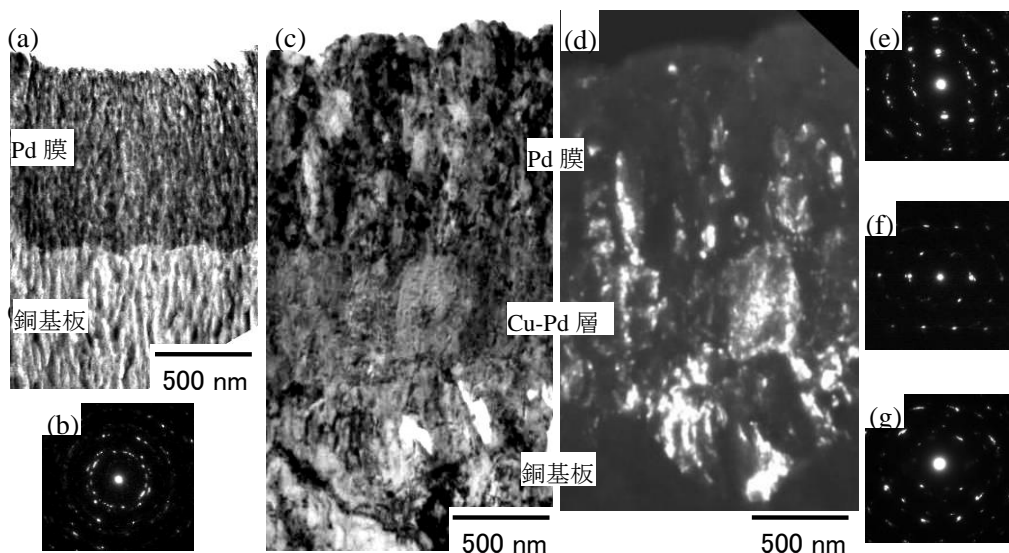


図 1 銅基板上の Pd 電析膜の断面透過電子顕微鏡像と制限視野電子回折図形(SAED)：(a) 析出直後の Pd 膜($x = H/Pd = 7.7 \times 10^{-2}$), (b) Pd 膜(a)の SAED, (c) 1 ヶ月後の Pd 膜($x = 3.3 \times 10^{-2}$), (d) (c)の暗視野像, (e) Pd 膜(c)の SAED, (f) Cu-Pd 合金層の SAED, (g) 銅基板の SAED⁵⁾.

③ 水素誘起効果を利用した機能性薄膜の作製と物性評価

・ L1₀型構造磁性合金薄膜の作製：めっき膜(Pd, Pt, Rh 等)と基板金属(Cu, Fe, Co 等)の組合せ、またはこれらの金属の多層めっき膜を作製し、適切な熱処理を行なって FePd, CoPd, FePt, CoPt 等を作製する。

・ 電磁気特性評価：振動試料型磁力計(VSM)、B-H ループトレーサー、磁気抵抗効果(MR)測定装置を用いて膜の電磁気特性を評価する。

・ Cu-Ni 系温度抵抗(TCR)素子の作製：Cu/Ni 多層めっき膜を熱処理して素子として TCR 特性を測定する。

この他にも種々のめっき膜で得られた水素誘起拡散現象を機能性合金薄膜の作製に応用する。

3 研究成果

・ L1₀型構造磁性合金薄膜の作製

Ti 基板上にジニトロスルファート白金(II)からなる浴(DNS 浴)とテトラクロロ白金(II)酸からなる浴(塩化物浴)を用いて Pt 膜を電析し、その上に硫酸浴から Co 膜を電析して Co/Pt 二層膜を作製した。TDS により Co/Pt 二層膜の水素熱脱離スペクトルを測定して全脱離水素量から求めた水素含有率は、DNS 浴で 4.3×10^{-4} mol/g、塩化物浴で 0.8×10^{-4} mol/g であった。これらの Co/Pt 二層膜を熱処理して断面の SEM 観察と EDX 分析および TEM 観察を行った結果、500 K までの熱処理によって Pt 膜については顕著な粒成長が観察されたが、Co 膜については構造変化が認められなかった(図 2a, b)。塩化物浴から作製した Co/Pt 二層膜については、熱処理温度 900 K で構造変化は認められなかった。一方、DNS 浴から作製した Co/Pt 二層膜については、

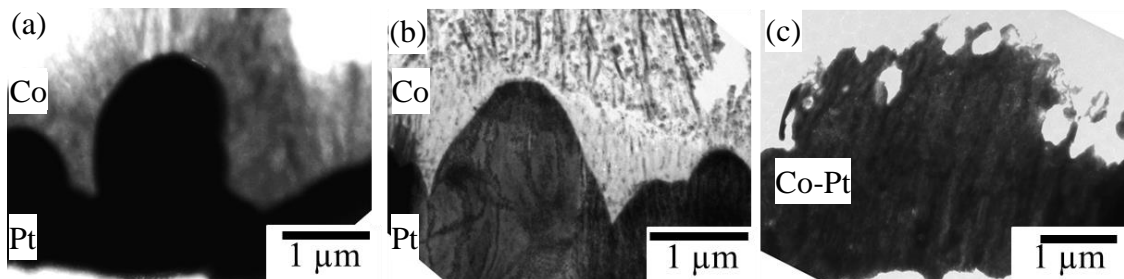


図 2 熱処理前後の Co/Pt 二層膜の断面 TEM 像
(a) 熱処理前, (b) 500 K 熱処理後, (c) 800 K 熱処理後

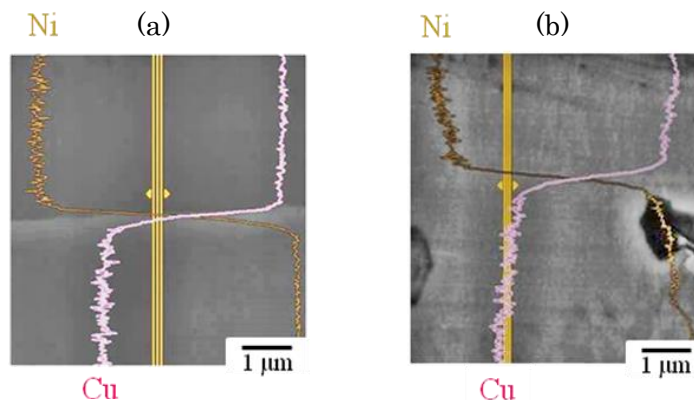


図 3 673 K で熱処理した Ni/Cu 拡散対の断面 SEM 像と EDX 線分析の結果
(a) Ni(硫酸浴)/Cu, (b) Ni(塩化物浴)/Cu

熱処理温度 900 K で界面相互拡散によって Co-Pt 合金層が形成された(図 2c)。これらの結果から、水素が多く含まれる DNS 浴から作製した Co/Pt 二層膜ではより多くの水素誘起超多量空孔が生成し、それによって金属原子拡散が進行したことが示唆された。しかしながら、Co-Pt 合金層中の組成分布は不均一であり、L1₀型構造の形成は認められなかった。

・ Cu-Ni 系温度抵抗(TCR)素子の作製

硫酸ニッケル(II)からなる硫酸浴と塩化ニッケル(II)からなる塩化物浴を用いて作製した Ni 電析膜中の水素濃度(H/Ni)は、硫酸浴で 1.35×10^{-3} 、塩化物浴で 9.39×10^{-3} であった。両方のめっき浴を用いて多結晶銅基板上に Ni を電析し、Ni/Cu 拡散対を作製した。Ni/Cu 拡散対を 673 K で 48 時間熱処理した結果、塩化物浴を用いて作製した Ni/Cu 拡散対の方で幅広い拡散領域が観察された(図 3)。これについては、塩化物浴からの Ni めっき膜中に多くの水素が含まれていたためより多くの水素誘起超多量空孔が生成し、それによって界面相互拡散が進行したと考えられる。Cu-Ni 合金層中には超多量空孔の凝集によって形成されたと思われるポイドが観察された。

本研究では、界面相互拡散によって得られた Co-Pt および Cu-Ni 合金層の構造が不均一であったため物性評価を行うまでには至らなかったが、水素誘起超多量空孔による金属原子拡散の促進効果を利用して比較的低温の熱処理で合金層形成が可能であることを実証することができた。今後、めっき法で作製した様々な金属の拡散対について水素濃度を調節して熱処理による界面相互拡散の制御性を向上させることを検討する。

4 生活や産業への貢献および波及効果

水素誘起超多量空孔によって室温で進行した Cu/Pd 界面相互拡散は、拡散対の高温実験で観察される拡散誘起粒界移動(DIGM)や拡散誘起再結晶(DIM)の拡散現象に匹敵すると考えられる。これは、今後の金属-水素系の研究および拡散、相変態、組織制御の金相学に大きなインパクトを与えるものと期待される。現在、L1₀型構造の FePd や CoPd 等の磁性合金薄膜はスパッタ法で成膜した後に 500°C 以上で熱処理して形成され、また、Cu-Ni 系温度抵抗(TCR)素子は積層した Cu/Ni 金属箔を 400°C 以上で熱処理する方法で作製されている。これらの合金薄膜をめっきプロセスと水素誘起拡散促進効果によって低温で形成することが可能になれば、装置およびエネルギーコストを削減することができ、新たな低温合金形成プロセスとして応用が期待される。

参考文献

- 1) 福室直樹, 八重真治, 松田 均, 深井 有, 表面技術, 63(4), 222 (2012)
- 2) N. Fukumuro, T. Adachi, S. Yae, H. Matsuda, Y. Fukai, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **89**, 198 (2011)
- 3) 福室直樹, 成田真嗣, 八重真治, 松田 均, 表面技術, **62**, 317 (2011)
- 4) 20. 久永尚哉, 福室直樹, 八重真治, 松田 均, 表面技術, 63, 596 (2012)
- 5) N. Fukumuro, M. Yokota, S. Yae, H. Matsuda, Y. Fukai, *J. Alloys Compd.*, 580S1, 55-57 (2013)