

ニッケル電着薄膜の結晶構造

その他（別言語等） のタイトル	Structure of Nickel Films Electrodeposited on Copper Single Crystal
著者	上田 勇治, 午角 ?
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	3
ページ	703-711
発行年	1972-09-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3546

ニッケル電着薄膜の結晶構造

上田 勇治・午角 劭

Structure of Nickel Films Electrodeposited on Copper Single Crystal

Yuji Ueda and Thikara Gokaku

Abstract

Reflection and transmission method of electron diffraction was used to study the film structure of nickel electrodeposited from the sulphate bath on electropolished (100), (110) and (111) planes of copper single crystal. Electrodeposition was carried out under varying condition of deposit thickness and current density at the constant temperature.

Twin structure in the films was observed on the (110) planes in agreement with previous report, but in the present experiments, the single crystal growth of the films were observed at the larger current density, and observed on (100), (111) planes of copper.

1. ま え が き

一般に、電着薄膜の結晶成長は素地金属面の結晶学的性質に強く支配される。しかしながら、従来、電着膜に関する研究は、多結晶基板を用いたものが多く、これは薄膜生成に関する微視的現象を知る上には不適當なことが多く、素地金属面の均一な条件、すなわち格子欠陥のできるだけ少ない単結晶面が必要とされる。したがって、我々は回転降下 Bridgeman 法によって作成した銅単結晶を用いてニッケルを電析させ、その薄膜の結晶構造を調べた。

従来、Cochrane ら¹⁾の研究によると (110) 銅単結晶面にニッケル電着膜を充分小さい低電流密度で析出させ、 0.3 mA/cm^2 では無方位配列、 0.025 mA/cm^2 では単結晶膜を生成し、 60 \AA 以上の膜厚では (111) 面の反復双晶構造の異常斑点、双晶層の存在を予想するストリーキングの発生を電子線回折の実験から言及している。著者らの実験によると、(110) 面上の析出においては (111) 面の双晶構造の異常斑点と見做される同様の結果を得るがエピタキシャル性の得られる電流密度は 0.3 mA/cm^2 でも見られ、彼らよりも高い電流密度で析出させた場合でも単結晶性を示す明瞭な Laue spots を観測した。また未だ殆んど報告のない²⁾ (100), (111) 結晶面に関しても反射法電子線回折にて明瞭な回折点を得、素地金属と一定の関係を有する方位配列を認め得た。また素地金属である銅の影響を除去するため銅を溶解させ³⁾、ニッケル薄膜のみを取り出し、透過法電子線回折によりその構造を観測した。

2. 試料の作成と実験方法

2.1 銅単結晶の作製

銅単結晶は概略図 Fig. 1 に示したような Bridgeman 法を改良した方法によって作成した。まず、電気炉(シリコニット発熱体)の温度を約 1150°C 一定に保ち、この中に図に示した如くの磁製管を導入し、これを拡散ポンプを使用することにより 10^{-4} torr の真空度に保った。次にこの管中を試料の銅を含入した炭素ルツボを降下速度 2.1 cm/hr 一定炭速度で回転させながら落下させ結晶化させた。使用した銅は純度 99.999% の市販電解銅を用い、一本につき約 90 g 位の大きさのものを作成した。

2.2 表面処理

このようにして作成した銅単結晶を出来るだけ歪の入らぬように切断し、これを機械的に研磨した後、 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_2O の化学研磨液で数 mm 程度溶解させ、次に、 H_2PO_4 50% の電解液中で定電位法により電解研磨をほどこし、X 線回折判定のための試料とした。

2.2 試料結晶面の判定と X 線回折

結晶面の判定は試料が厚く大きいため、背面反射ラウエ法を用いることにした。したがって、連続 X 線が必要となるため、ターゲットとしてタングステン管球を用いた。使用した管電圧、管電流は 30 kV, 20 mA で 1~2 時間露出させた。また短波長の X 線入射により、Cu 試料から放射される CuK 蛍光 X 線によるためフィルム面へのかぶりの強度を減少させるため⁴⁾、フィルムの前面に家庭用アルミ箔を数枚置きフィルター代わりに使用した。試料とフィルムとの間隔はすべて 3 cm 一定に保った。使用した試料の X 線回折写真は Fig. 2 に示した。

2.4 ニッケル電着液

ニッケル電着液は添加物の影響と最小限にするため、極めて初歩的、単純な組成のものを使用した。これを Table 1 に記した。電流密度は $0.1 \sim 10$ mA/cm² であった。電着を行なう前

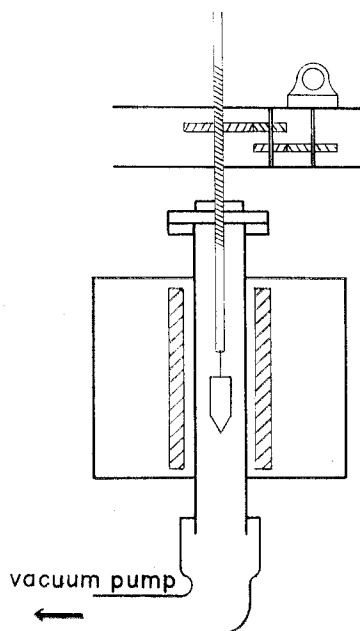


Fig. 1. Furnace used for copper single crystal growth.

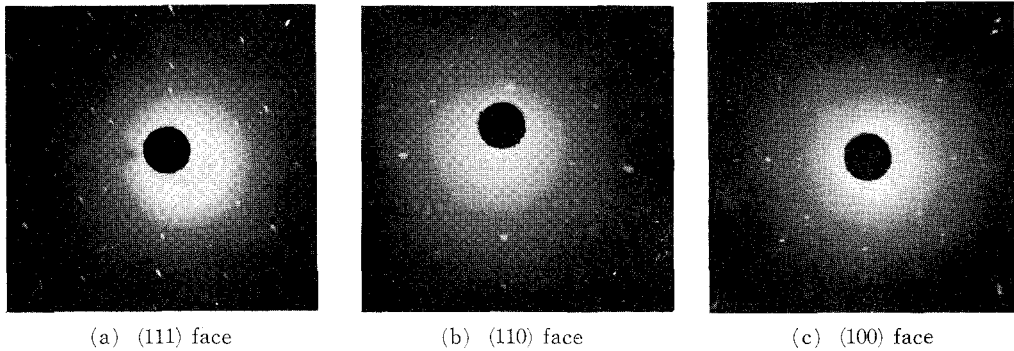


Fig. 2. Laue photograph of copper single crystal.

に NaOH 5% 溶液で電解脱脂を行なったが、前電解は特に行なわなかった。対極としては白金極を用い、溶存酸素中で攪拌を行わずに実験した。ここで記した膜厚は電気量からの換算であり、実際の膜厚はこれより低いものと推定される。

2.5 電子線回折

電子線は物質との相互作用が強く、電子による散乱能(回折波振幅/入射波振幅)が X 線と比較するとき 10^4 倍も大きいため、薄膜の構造を調べるには最適であり、反射法回折及び透過法にて行なった。電子線回折装置はカメラ長さが約 208 mm, 加速電圧 50 kV で使用した。また、格子定数の測定のため金箔の回折像を同時に測定し比較補正した。電子線の入射方向に関しては、素地基板の銅単結晶の方位について記すことにした。

原子面の間隔の計算法に関しては、カメラ長さを L 回折像の中心から回折点までの距離を R としたとき $R = L \tan 2\theta$ の関係と Bragg の式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ を使って求まる $d = n\lambda L/R$ により d を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 銅 (100) 面への電析

X 線回折で判定した銅 (100) 単結晶面に対する電子回折像は Fig. 3 (a) に示した如くであり、(100) 面を特徴づける斑点が見受けられ、また、表面の平滑性を示すと思われる線も観察された。同時に、Fig. 3 (b) に示したように菊地線も見られた。したがって、使用した単結晶はかなり格子欠陥の少ないものと思われる。

Fig. 4 はこの結晶面に電流密度 $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ でニッケルを電析させたもので、電子線の入射方向は $\langle 110 \rangle$ からである。a) では素地基板銅の (100) 面と同様のラウエ斑点が観測され

Table 1. Condition of electro-deposition

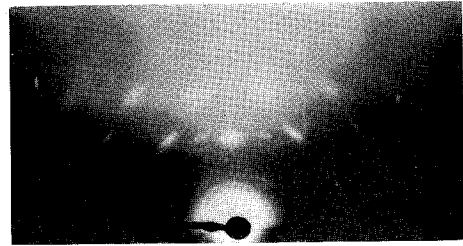
	Condition
NiSO ₄ ·7 H ₂ O	140 g/l
NaCl	3 g/l
H ₃ BO ₃	6 g/l
Current density	0.1~10 mA/cm ²
Temperature	0~70°C

明らかに素地金属の影響を受けた方位配列をとることがわかる。我々の実験によると、電流密度 10 mA/cm^2 位までは方位配列を示し、 10 mA/cm^2 位まで電流密度を増加させていくと多結晶性を示す ring が現われ始めてくるようである。

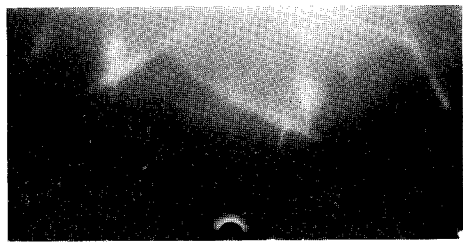
また、膜厚に関しては 1000 \AA (5 mA/cm^2 以上の場合) より厚くなるにつれて多結晶してくる傾向がある。低電流密度 0.1 mA/cm^2 以下では電着されにくく、電子回折像も 1000 \AA ではラウエ斑点がランダム化してくる。これを (c) に示した。

従来 (100) 単結晶面に対するニッケル電着の研究は Finch²⁾ の実験があり、彼らは 2 mA/cm^2 の電着条件のもとで実験を行っており、この電流密度では我々と同様の結果を示している。

既に知られているように、銅の格子間隔は $a=3.60 \text{ \AA}$ 、ニッケルでは f.c.c 構造の場合 $a=3.52 \text{ \AA}$ であるが、この反射電子線回折の実験から求めた値はニッケルに近い値を示した。透過法の回折写真は Fig. 5 に示した。

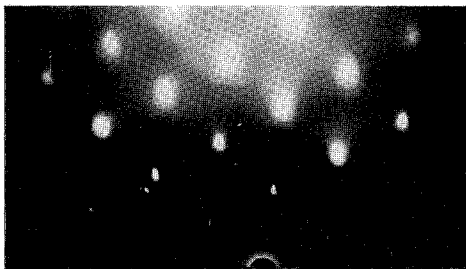
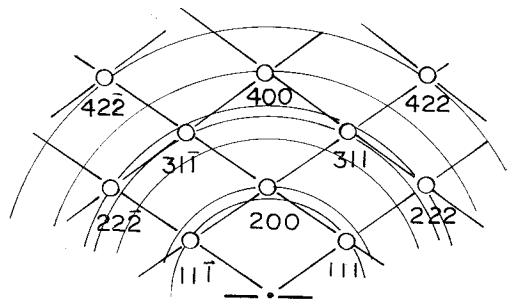


(a)

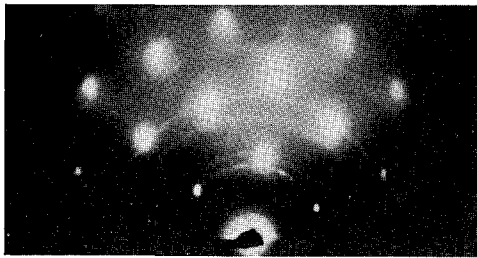


(b)

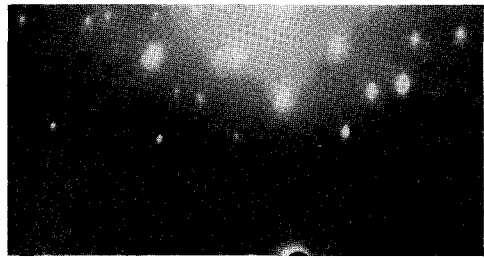
Fig. 3. Reflection electron-diffraction patterns of electrolytically-polished copper substrate single-crystal.

(a) 1 mA/cm^2 , 300 \AA 

(a') Schematic representation of (100) face diffraction pattern. Incident direction of electron beam is $\langle 110 \rangle$



(b) 10 mA/cm², 300 Å



(c) 0.1 mA/cm², 1000 Å

Fig. 4. Reflection electron-diffraction patterns of nickel films electrodeposited on (100) planes.

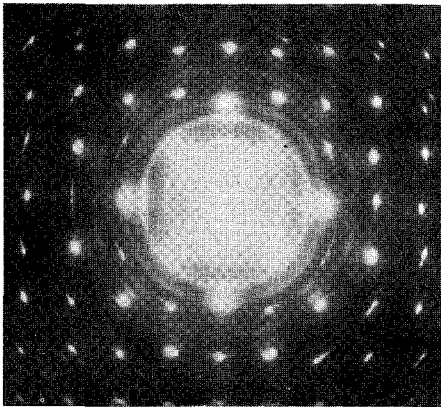
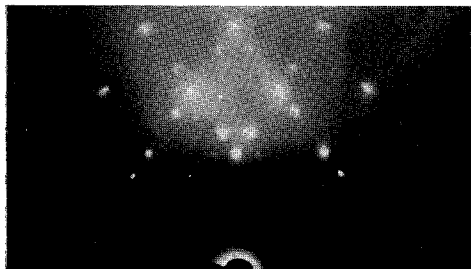


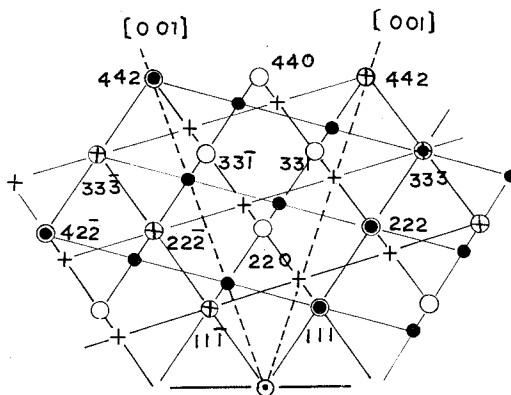
Fig. 5. Transmission electron-diffraction patterns of nickel electrodeposited film detached from (100) plane of copper.

3.2 (110) 面への電析

この結晶面への電着は、電流密度が 0.5 mA/cm²、膜厚が 300 Å のところでのみ Fig. 6 (a) に示したように単結晶性のあるスポットが観測され、これより電流密度を増加させたり、膜厚を増加させたものについては、多結晶化のリングパターンがあまり強くはないが現われてくる傾向を示した。この様子は Fig. 6 (b), (c) に示した。Fig. 6 (a) に観察される回折パターンは (a') に示したように、ニッケル面心立方格子の (110) 面に [1 $\bar{1}$ 0] 方向から電子線を入射させたときに得られる図形 (○印) を基とし、(001) 面に [1 $\bar{1}$ 0] 方向から電子線を入射させて得られる図形 (●および+印) を重複させ、基底 (○印) の (11 $\bar{1}$) 面と (+印) の ($\bar{1}$ 11) 面とを一致させ、さらに (○印) の (111) 面と ●印の (11 $\bar{1}$) 面とを一致させたようなものである。したがって、基底結晶の一部が二つの軸 [11 $\bar{1}$] [111] の囲りにそれぞれ (11 $\bar{1}$) (111) 面内で 180° 回転した像が得られることになり、原点から左右に 70°32' 傾斜した位置に発生することになる。また、この図には、各回折点を結ぶストリーキングの存在も認められこれは、反復双晶による異常原子配列が電子線を散乱する効果⁰⁾、あるいは、結晶の屈折効果⁰⁾などで説明づけられる。(110) 面への (111)



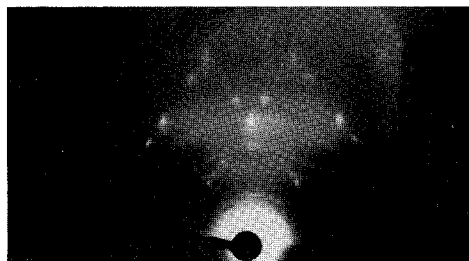
(a) Twin structure 0.5 mA/cm² 300 Å



(a') The explanation of (a)



(b) 0.5 mA/cm², 1 μ



(c) 5 mA/cm², 300 Å

Fig. 6. Reflection electron-diffraction patterns of nickel films electrodeposited on (110) planes.

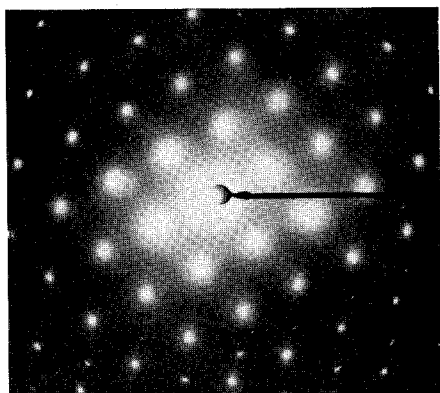


Fig. 7. Transmission electron-diffraction patterns of nickel electrodeposited film detached from (110) plane of copper.

面双晶の発生は従来 Cochrane らの報告によると 0.025 mA/cm^2 でおこり 0.3 mA/cm^2 では無方位配列となっているがこの点では我々の結果とは異なった。透過法の結果は Fig. 7 に示した。これも (110) の特徴を示す代表的スポットを観測した。この場合双晶スポットは見られなかった。

3.3 (111) 面への電析

この結晶面への電析状態は、他の結晶面への電着と比較して、エピタキシャルしにくく、多結晶性のリングパターンが多く見られた。傾向としては、電流密度の小さい方が単結晶しやすいようで 0.1 mA/cm^2 , 300 \AA で Fig. 8 (a) に示すような斑点が生じた。これは $\langle 110 \rangle$ 方向から電子線を入射させた場合の図である。他の結晶面ではこの程度の電流密度で電着が行ないにくかったがこの結晶面では容易になし得た。(b) は電流密度 5 mA/cm^2 のときのものであるが、このようにスポットに二つづつ重なり合っているのが見られた。これは (111) 面に (110) 面からの反射像を重ね合せることにより説明づけることができる。(c) は電流密度 0.1 mA/cm^2

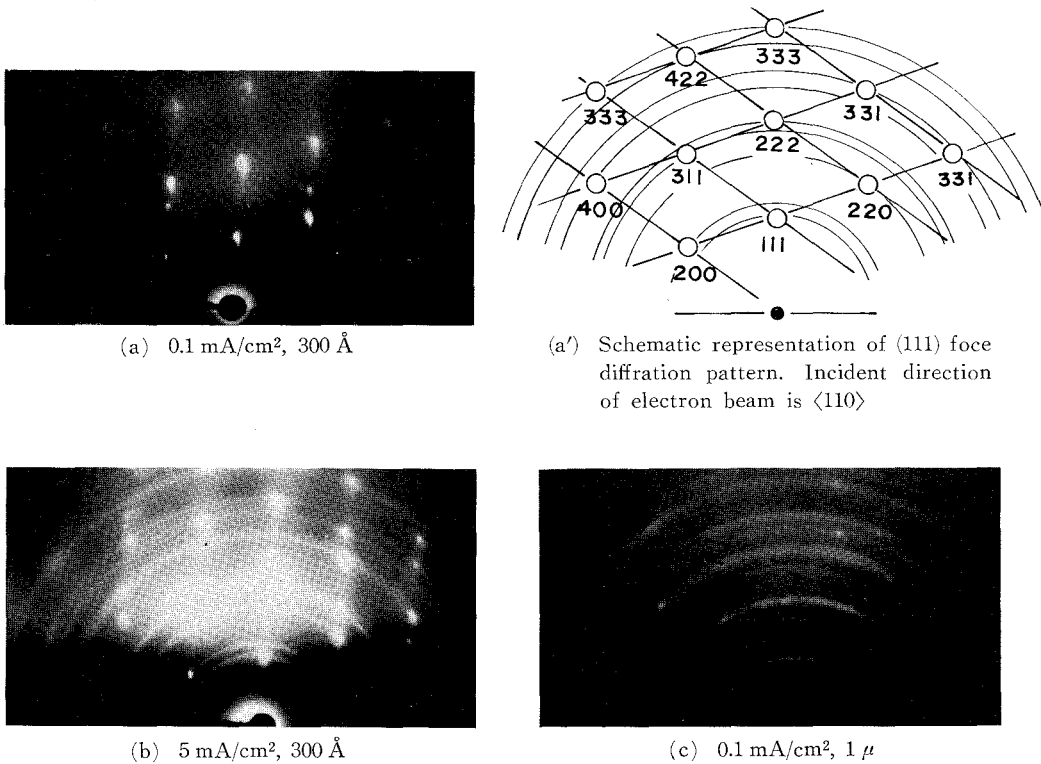


Fig. 8. Reflection electron-diffraction patterns of nickel films electro-deposited on (111) planes.

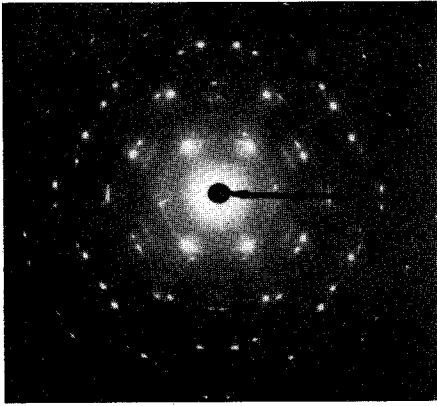


Fig. 9. Transmission electron-diffraction patterns of nickel electrodeposited film detached from (111) planes of copper.

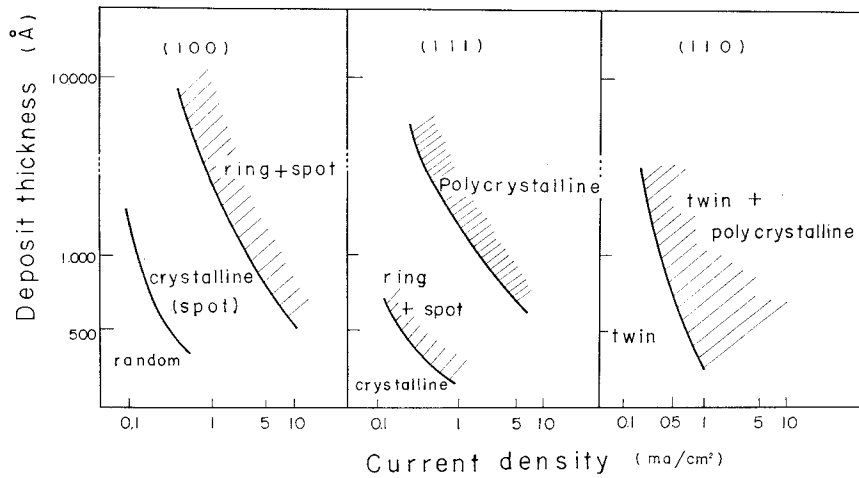


Fig. 10. Crystallization of nickel thin film.

のものであるが、厚さが増し 10000 Å 位にもなると、このように、ring のみが生じ、結晶が完全に多結晶化してきたものと推定される。Fig. 9 に (111) 面ニッケル膜の透過写真を示した。

以上の結果を要約すると、ニッケル電着膜のエピタキシャル性は電流密度および膜厚に依存し Fig. 10 に示した如くなる。この時の浴温度は 50°C 一定に保った。

4. 結 言

銅単結晶面へニッケル膜を電着法によって成長させた場合の、エピタキシャル性の得られる領域を、電流密度、膜厚との関連において調べた。しかし、その機構と結果の理論的裏付けに関しては、さらに数多くの実験と検討が必要である。電子線回折の実験においては、ここに示した他に、種々の複雑なパターンのもも見られたが、その解釈について現在検討中なので別の機会に述べることにする。

(昭和47年5月20日受理)

文 献

- 1) W. Cochrane: Proc. Phys. Soc., 728, 48 (1936).
- 2) Finch and Sun: Frans. Farad. Soc., 852, 32 (1936).
- 3) S. Ogawa, J. Mizuno, D. Watanabe and F. E. Fujita: J. Phys. Soc. Japan 999, 9 (1957).
- 4) B. D. Cullity: *Elements of X-Ray diffraction* Addison-Wesley Publishing Company Inc., U.S.A.