

電析法による機能性金属ナノ材料の創製

佐伯 龍 聖*

1. はじめに

この度は、日本金属学会会報まてりあの「新進気鋭」へ寄稿する機会を頂き大変光栄に存じます。この場をお借りして、関係各位に深く御礼申し上げます。私は、2023年3月に長崎大学で博士(工学)を取得した後に、同年4月より九州大学(材料工学部門)の助教として研究活動に取り組んでおります。長崎大学では大学・大学院の計9年間を過ごし、学部4年生のときに研究室に配属されてからは大貝猛先生の御指導の下、電析法(電気めっき)を用いた新規金属材料の開発に向けた研究に取り組んできました。現在は、学生時代からの研究を継続するとともに、九州大学の宗藤伸治先生の下で、これまでと分野の異なる半導体材料(熱電変換材料)の研究にも関わらせて頂いております。本誌では、電析法を用いた金属材料の作製に関する研究成果について簡単に紹介させていただきます。

従来より、電析法は材料の表面処理技術の1つとして産業界で広く利用されており、素材(基板)に対してNiやCu、Cr等の金属膜をコーティングすることで耐食性や強度・耐磨耗性等を付与することができます。電析法では、水溶液に電極を浸し、外部電源を用いて電流を流して電気分解を行った際に陰極側で起こる金属イオンの還元反応を利用します。これにより、高温・高真空環境を要せず簡便に金属膜を高速形成(数十~数百nm/sオーダー)できるため、電析法は工業的にも大変重宝されています。しかしその一方で、電析金属自体は、主役である被めっき物の化学的安定性や機械的耐久性を向上させるための補助役・脇役に回ることが多いという側面もあります。もし電析金属自体が主役として材料を構成し、モノづくりに用いることも可能になれば、その社会的効果は極めて大きいと考えています。その着眼点の下で私は電

析法を用いた機能性金属材料(磁性材料や電極触媒材料)の創製に向けた研究に取り組んでいます。一例として、本誌では水溶液を用いた電析法により作製した超高アスペクト比型((長さ/直径) ≥ 1000)金属ナノワイヤー配列素子の磁気特性や磁気抵抗効果を調査した研究について紹介させていただきます。

2. アルミナ製テンプレートを用いた電析法による強磁性金属ナノワイヤー配列素子の作製とその垂直磁化特性

情報化社会の発展に伴って、HDDをはじめとした情報蓄積用デバイスの需要は益々高まっており、面記録密度等の性能向上が図られている⁽¹⁾。HCP-Co結晶のc軸を膜面に対して垂直に配向させた磁性薄膜は垂直磁気記録媒体として利用可能である。一般に、このような磁性薄膜はスパッタ法や分子線エピタキシー法などの真空プロセスを用いて、数nm/s以下の低速成膜条件下で作製されている。水溶液からの電析法を用いれば成膜速度の大幅な向上を見込めるが、結晶配向性の制御が難しいことに加え、膜形状由来の反磁界の影響を強く受けるため、完全な垂直磁化特性を示す薄膜の作製に関する報告は少ない。一方で、強磁性金属(Fe, Co, Ni)をナノワイヤー形状化することにより、優れた形状磁気異方性を示すことが報告されており⁽²⁾、新しい硬質磁性材料として注目を集めている。強磁性金属が膜形状である場合、膜面に対して垂直に外部磁場を印加すると反磁界が生じる。一方で、円柱形状に成形した場合には、そのアスペクト比(長さ/直径)が増加すると、ワイヤー軸方向に外部磁場を印加した際に生じる反磁界の影響が大きく低減することが、反磁界係数の計算から予測されている⁽³⁾⁽⁴⁾。よって、高いアスペクト比を有する強磁性金属ナノワイヤーは、ワイヤー軸に対して平行方向に磁化し易い形状磁気異方性を有する。ここで、強

* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門; 助教(〒819-0395 福岡市西区福岡市西区元岡744)

Synthesis of Functional Metallic Nanomaterials by Electrodeposition; Ryusei Saeki(Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: *electrodeposition, ferromagnetic metals, nanowire, anodization, aluminum oxide, magnetic materials, coercivity, squareness, giant magnetoresistance*

2024年11月26日受理[doi:10.2320/materia.64.87]

磁性金属の中でも hcp-Co は最も大きな結晶磁気異方性を示し⁽⁵⁾⁽⁶⁾, *c* 軸方向に容易磁化する性質を示す. ゆえに, Co ナノワイヤーは形状磁気異方性と結晶磁気異方性の相乗効果により, 保磁力や角形比等の硬質磁気特性に優れた磁性材料への応用が期待される. ところで, ナノワイヤー材料を作製するために, ソルボサーマル法やスパッタリングのような高温や高真空環境を有する手法が用いられる場合もあるが⁽⁷⁾⁽⁸⁾, 常温・常圧下でも実施可能な作製手法として, ナノチャンネル(円柱状細孔)構造を有するテンプレートを用いた電析法が挙げられる. テンプレートとしては, 例えば重イオンビームを用いたトラックエッチング法(重イオンの飛跡を化学エッチングにより広げる手法)により作製されるポリカーボネート製のものなどが利用可能である. しかしながら, 実験室レベルでも作製しやすいナノチャンネルテンプレートとしては, 硫酸やシュウ酸等を含有する酸性水溶液中で Al を陽極酸化(アルマイト処理)することで得られるアルミナ製メンブレン(以下, アルミナ製テンプレートと称する)が挙げられる⁽⁹⁾. アルミナ製テンプレートは, 陽極酸化を実施する際の電解条件(極間電圧や酸濃度, 反応時間)を調整することで, 細孔径や細孔長さ(テンプレートの膜厚)等を簡便に制御できるため大変扱いやすい. このようなテンプレートを用いた電析法により強磁性金属ナノワイヤー配列素子を作製することで, 薄膜材料よりも保磁力(1 kOe~)や角形比(0.6~)などが向上したことが報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. ここで, 多くの先行研究ではナノワイヤーのアスペクト比が数十~数百程度に留まっているが, ワイヤー径を絞り込み, その一方で長さに関しては増大させることでアスペクト比を高めること(具体的には, アスペクト比を1000以上まで高める)ができれば, 反磁界の影響が低減され硬質磁気特性が大幅に向上すると見込まれる. 加えて, 強磁性金属ナノワイヤーの直径を減少させることで, (断面方向における)磁区構造も多磁区構造から単磁区構造に近づくと考えられる. Shtrikman らの無限円柱モデル⁽¹²⁾に基づけば, 強磁性金属ナノワイヤーの保磁力 H_c は以下の式(1)を用いて表記される.

$$H_c = \frac{27.12A}{M_s d^2} \quad (1)$$

式中の A は交換定数, M_s は飽和磁化, d は円柱状の強磁性金属(ここではナノワイヤー)の直径である. この式に基づくと, ナノワイヤーの直径 d が小さくなると, 保磁力 H_c が増大すると予測される. これらの予測を踏まえて, 本研究では Al の陽極酸化によって超高アスペクト比型アルミナ製テンプレート(細孔径 D_p : 約 25 nm, 細孔長さ L_p : 約 45 μm , アスペクト比 L_p/D_p : 約1800)を開発した. さらに, 硫酸浴や塩化物浴を用いた定電位電析法によってナノチャンネル内に Co を充填することでナノワイヤー配列素子を作製した. このとき, 陰極電位や浴組成などの電解条件が, ナノワイヤーの成長過程や構造(形状や結晶構造), 硬質磁気特性に及ぼす影響を調査した.

図1は, Al の陽極酸化により得られたアルミナ製テンプレートの電子顕微鏡像である⁽¹³⁾. (Al 棒の断面を陽極酸化

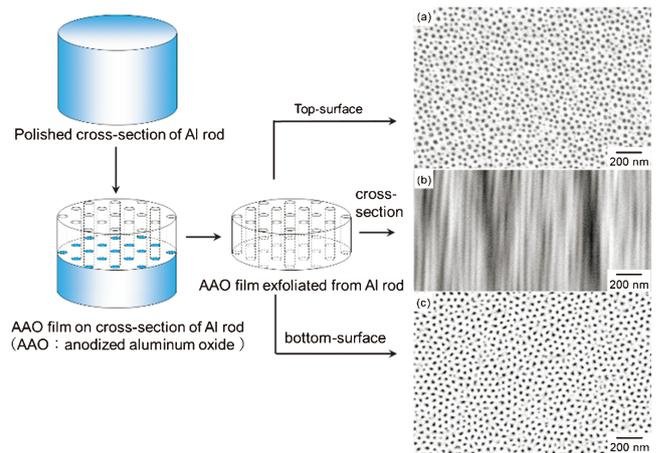


図1 アルミナ製テンプレートの走査型電子顕微鏡像⁽¹³⁾. (オンラインカラー)

した後に, アノードエッチングによりアルミナ層のみを分離している.)アルミナ製テンプレートの細孔径は陽極酸化を行う際の極間電圧に依存することが報告されている. そこで, 陽極酸化時の極間電圧を 20 V と小さめに設定し, さらにクールインキュベータを用いて電解浴(硫酸)を 5°C 以下の低温に保つことでテンプレートの再溶解を防ぐ工夫を施した. これにより, 細孔の直径(d_p)と長さ(L_p)がそれぞれ約 25 nm, 45 μm の超高アスペクト比型ナノチャンネルテンプレート ($(L_p/D_p) \cong 1800$) の作製に成功した. このテンプレートの細孔内に, 硫酸浴や塩化物浴を用いた電析法により Co を充填することで金属ナノワイヤー配列素子を創製した. Co ナノワイヤーの電析に先立って, サイクリックボルタンメトリー(陰極電位を掃引し, その際の電流値の応答を確認することで電気化学的反応の解析を行う手法)を測定することで, 電析反応における物質移動過程(金属イオンが電極近傍に泳動する過程)が律速段階にならず均一電着性に優れていると考えられる陰極電位領域を判断した. 本研究では, 定電位電析時の陰極電流値の経時変化(図2に模式図を示す)に基づいてナノワイヤーの成長過程をモニタリングした. 電析開始を開始してしばらくの間は電流値の変化が緩やかであり, 各細孔内でナノワイヤーが成長している段階である(step 1). その後, 電流値の絶対値が大きく増加するが, これはナノワイヤーがテンプレートの表面に達した箇所を起点とし, 膜状の電析物が形成され周囲に広がっていき, Co/溶液界面の面積が増大することによるものである(step 2). さらに電析を継続すると, テンプレートの表面全体が膜状の電析物で覆われ, Co/溶液界面の面積がほとんど一定となるため電流値の変化は再び緩やかになる(step 3). 図3は, 実際に様々な陰極電位で Co ナノワイヤーを電析した際に観測した陰極電流値の経時変化である⁽¹³⁾. 上記に基づいて, 細孔内で成長したナノワイヤーがテンプレートに表面に達したと考えられる時間(ナノワイヤーの電析が完了した時間)でテンプレートの膜厚(細孔長さ)を除することでナノワイヤーの成長速度を算出した. 陰極電位を卑(マイナス)側にシフトさせ, 過電圧を減少

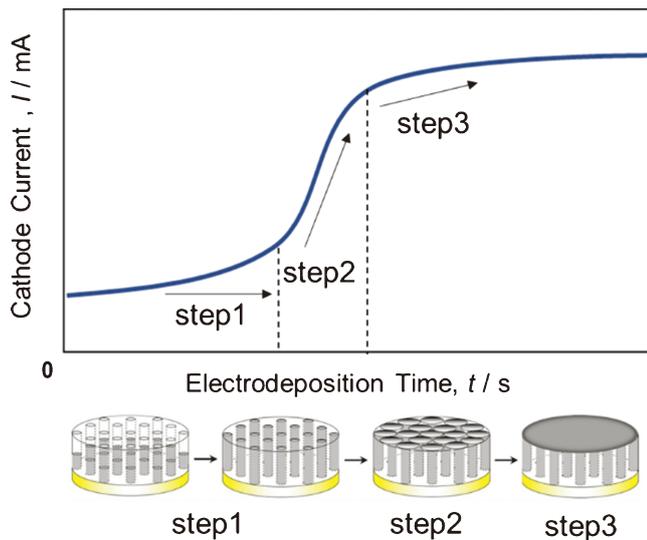


図2 電析時の陰極電流の経時変化に基づいた Co ナノワイヤーの成長過程解析(模式図)。(オンラインカラー)

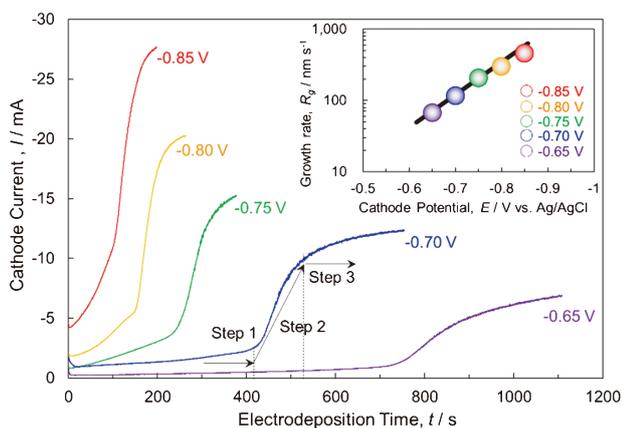


図3 Co ナノワイヤー電析時の陰極電流の経時変化(挿入図: 電析時の陰極電位がナノワイヤーの成長速度に及ぼす影響)⁽¹³⁾。(オンラインカラー)

させることでナノワイヤーの成長速度は増加する傾向が見られた。また、ナノチャンネル内での Co 電析における電流効率、電解条件にもよるが75%以上(最大98%を確認している)であることを確認した⁽¹⁴⁾。その他、ナノワイヤーの電析過程の解析として、Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)理論に基づいた金属ナノワイヤーの結晶成長次元の解析や、Arrhenius 式を用いた結晶核発生における活性化過電圧の算出、Pangarov 理論を用いた電析金属の結晶配向性解析等も行ったが⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、紙面の都合上ここでは割愛する。図4は、電析 Co ナノワイヤーの電子顕微鏡像である⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。観察に際しては、アルミナ部分は薄い水酸化ナトリウム水溶液により除去している。これらの写真から、多数のナノワイヤーが配列している様子を確認でき、その直径はテンプレートの細孔径と同程度であった。このことから、1000を超える極めて高いアスペクト比を有するナノワイヤーの電析に成功したと考えられる。また、本研究では X 線

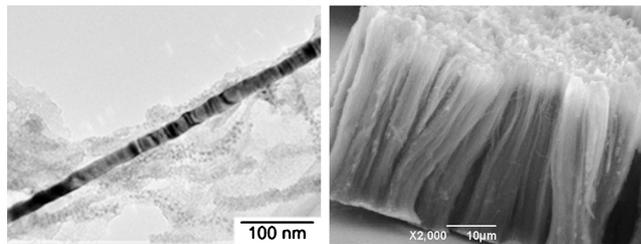


図4 電析 Co ナノワイヤーの電子顕微鏡像⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

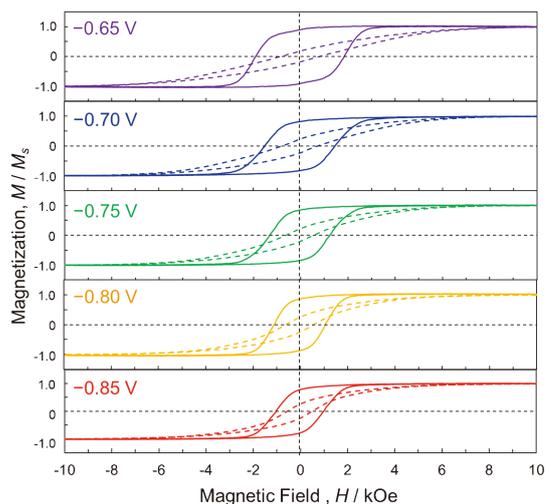


図5 Co ナノワイヤー配列素子の磁気ヒステリシス曲線⁽¹³⁾。(オンラインカラー)

回折や電子線回折法を用いた Co ナノワイヤーの結晶構造解析を行った。その結果、電析時の陰極電位を貴(プラス)側に設定し、過電圧を減少させてナノワイヤーの成長速度を小さくした際には、HCP-Co 結晶の c 軸がワイヤー軸に沿って優先配向することを確認した。図5は、添加剤としてほう酸を含有する塩化物浴を用いて電析した Co ナノワイヤー配列素子の磁気ヒステリシス曲線を示している⁽¹³⁾。磁気測定は、上記したテンプレート表面の膜状の電析物は除去した後実施した。また、外部磁場はナノワイヤーに対して平行方向(実線)と垂直方向(破線)に印加し、それぞれの場合の磁化挙動を観測した。外部磁場の印加方向によって磁気ヒステリシス曲線の形が大きく異なっている(磁化挙動が異なっている)ことが確認できるため、ナノワイヤー配列素子が優れた垂直磁化特性を有していることが分かった。また、電析時の陰極電位を貴(プラス)にシフトさせた場合には、ワイヤー軸方向と HCP-Co 結晶の容易磁化方向である c 軸方向がよく一致したことで保磁力と角形比はそれぞれ最大で 1.88 kOe と 0.87まで向上した。さらに、電解浴にクエン酸などの錯化剤を添加した場合には、 Co^{2+} イオンとクエン酸が錯形成するために Co/Co^{2+} の平衡電位が卑(マイナス)に大きくシフトすることを確認した。このとき、ナノワイヤーの成長速度が大きく減少し、それに伴ってワイヤー軸に沿った c 軸配向性がさらに向上したため、2 kOe を超える保磁力を達成し

た⁽¹⁷⁾。特に、クエン酸浴を用いたパルス電解(陰極電位を周期的に切り替える手法)を適用した場合には、保磁力と角型比は最大で2.68 kOe と0.93に達した(論文発表準備中)。これらの硬質磁気特性は、先行研究において報告されている物性値を大きく上回っている。ゆえに、強磁性金属ナノワイヤーのアスペクト比を大幅に高め、さらにc軸配向性を制御すること(形状磁気異方性と結晶磁気異方性の相乗効果)が硬質磁気特性を飛躍的に向上させるための有効なアプローチであることが確認された。

一般的な磁気テープやHDD(ハードディスク)等の磁気記録媒体では約3 kOe以上の保磁力が求められるが⁽¹⁸⁾、本研究では超高アスペクト比型Coナノワイヤー配列素子を作製し、実用化水準に近い硬質磁気特性を確認した。ネオジムやディスプロシウム等の高価な希土類元素を一切使用せずに優れた硬質磁気特性を実現することに成功しており、今後は電解条件の調整によるナノワイヤーの構造(直径やアスペクト比、結晶粒径・結晶配向性等)の制御を行うことで更なる特性改善を図りたい。

3. 電析法により作製されたCo/Cu多層ナノワイヤー配列素子の巨大磁気抵抗(GMR)効果

近年、小型・薄型情報端末の普及に伴う情報蓄積デバイスの面記録密度の増加に対応するため、狭い範囲の磁場を高感度で検出可能な磁気ヘッド等に利用できるセンサ材料の開発が求められている。例えば、磁気抵抗素子は磁気センサ材料に応用可能であり、外部磁場の印加により電気抵抗値が変化する性質を示す。代表的な素子として、GMR(Giant Magneto-Resistance)やAMR(Anisotropic Magneto-Resistance)、TMR(Tunnel Magneto-Resistance)素子が知られている。中でも、GMRおよびAMR素子は、NiやCo、Fe、Cu等の一般的な金属を用いて作製可能である。GMR素子は強磁性金属と非磁性金属が交互に積層した構造を有し、AMR素子の10倍以上の磁気抵抗効果を示すことが確認されている。GMR素子では、図6に示すように、外部磁場を印加すると強磁性層が磁化され、スピンバルブ効果によって電気抵抗値

が大きく減少する⁽¹⁹⁾。これは、強磁性層の磁化の向きと伝導電子のスピン向きが等しい場合には電子が散乱されにくく(電気抵抗が小さい： r)、向きが異なる場合には電子が散乱されやすい(電気抵抗が大きい： R)ことに基づいている。最近では特に、強磁性層と非磁性層との積層界面に対して垂直に通電した場合に発現する巨大磁気抵抗(CPP-GMR)効果が注目されており、次世代の超高感度磁気センサ素子等への応用可能である。さらに、素子を多層ナノワイヤー形状にすると、検出される電気抵抗値が大きく増加し、シグナルノイズ(S/N)比の大幅な改善が見込まれる。このような多層ナノワイヤー構造を簡便に形成する手法の1つとして、先述したようなナノチャンネル構造を有するテンプレートを用いた電析法が挙げられる。このとき、先述したパルス電解法という電析中に陰極電位を周期的に切り替える手法が用いられる。先行研究では、電析する強磁性金属と非磁性金属の種類や層厚の組合せが、GMR特性に及ぼす影響が主に調査されてきた⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。一方で、ナノワイヤーの直径(ナノチャンネルテンプレートの細孔径)が、積層構造やGMR特性に及ぼす影響についてはほとんど調査されていない。しかしながら、パルス電解を行う際の細孔内における金属イオンの拡散挙動は、積層界面の形成に影響を与えることが推定される。そこで本研究では、Alの陽極酸化処理を行際の極間電圧を調整することでアルミナ製テンプレートの細孔構造を制御し、細孔径が電析Co/Cu多層ナノワイヤーの積層状態およびGMR値(MR比)に及ぼす影響を調査した。

図7は、陽極酸化アルミナ製テンプレートの電子顕微鏡像である⁽²²⁾。極間電圧(20 V~110 V)を大きくすると、細孔径が増大する(35 nm~130 nm)傾向が確認された。本研究では、陽極酸化後にリン酸を用いた化学エッチング(細孔のワイドニング)処理を施したため、細孔貫通性に優れたテンプレートを作製することができた。その後、テンプレートの細孔内に、パルス電解(陰極電位： -0.40 V(非磁性Cu層の形成)および -0.90 V~ -1.05 V vs. Ag/AgCl(強磁性Co層の形成))によりCo/Cu多層ナノワイヤーを電析した。ナノワイヤーの電子顕微鏡観察を行ったところ、ナノワイヤーの直径が35 nm~95 nmである場合に、Co/Cu積層界面の形成

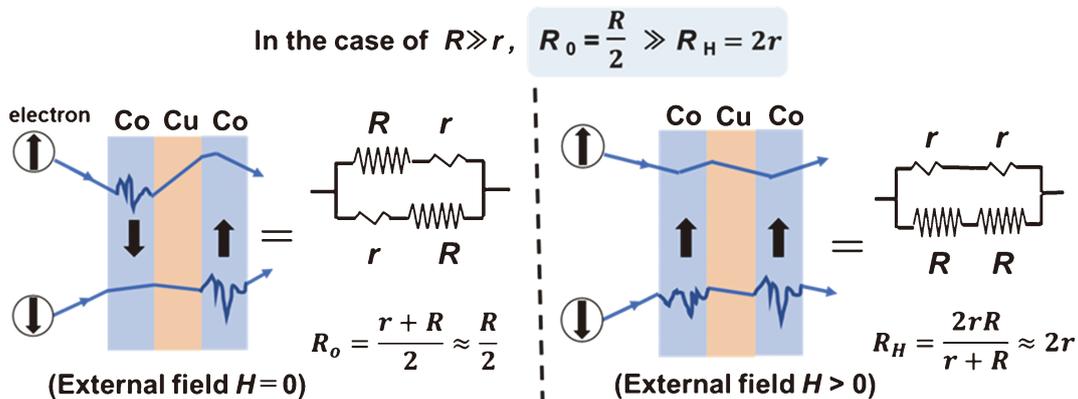


図6 GMR効果の発現メカニズム：スピンバルブ構造⁽¹⁸⁾。(文献を参考にして模式図を作成している)⁽¹⁹⁾(オンラインカラー)

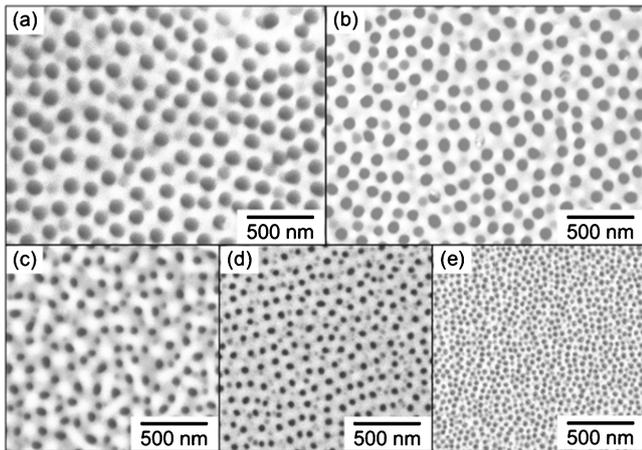


図7 陽極酸化アルミナ製テンプレートの走査型電子顕微鏡像⁽²²⁾。(極間電圧：(a) 110 V, (b) 90 V, (c) 70 V, (d) 50 V, (e) 20 V)

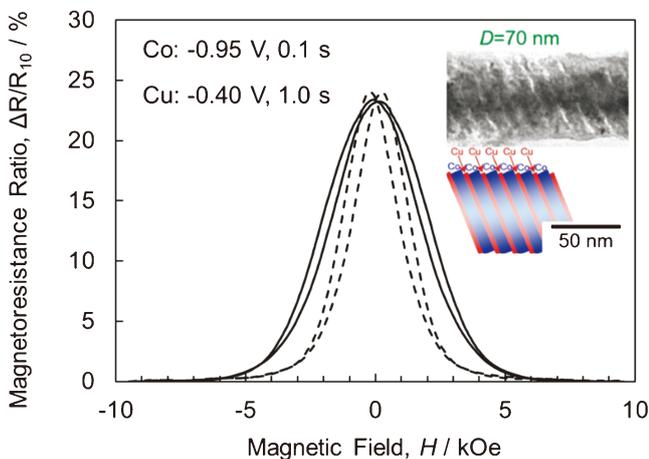


図8 Co/Cu ナノワイヤー配列素子の磁気抵抗曲線⁽²²⁾。(スルファミン酸浴, 直径 70 nm)(オンラインカラー)

を確認することができた(図8)⁽²²⁾。直径が 130 nm 場合には、積層界面は確認できなかったが、後述するように GMR 効果は確認されたため、直径の増加により電子線の透過率が低下した可能性がある。また、直径を 35 nm まで減少させた場合には、Co や Cu 層の層厚のばらつきや、積層界面における合金相の出現が確認された。ナノチャンネル内の金属イオンの拡散係数は、特にイオン濃度が小さい場合にバルク(溶液全体)と比べて大きく低下することが報告されており⁽²³⁾、その傾向は細孔径が小さい場合にはより顕著に表れると推定される。本研究では、電析に用いたスルファミン浴中に金属イオンとして Co^{2+} と Cu^{2+} イオンが含まれているが、 Co/Co^{2+} より Cu/Cu^{2+} の平衡電位が貴(プラス側)であるため、強磁性 Co 層の電析時には同時に Cu の析出も起こる。そこで、Co 層中の Cu の含有率を大きく減少させるため、電解浴中の金属イオン濃度比を $\text{Co}^{2+} : \text{Cu}^{2+} = 100 : 1$ (0.5 mol/L : 0.005 mol/L) に保った。ゆえに、アルミナ製テンプレートの細孔径を減少させた場合には、電解浴中の金属

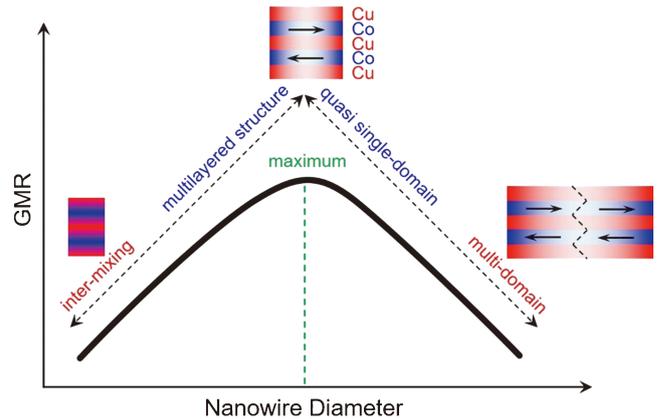


図9 ナノワイヤーの直径が CPP-GMR 特性に及ぼす影響(模式図)⁽²²⁾。(オンラインカラー)

イオン(特に低濃度の Cu^{2+} イオン)の拡散係数が低下し、局所的な濃度ゆらぎが生じたために層厚が不均一になったと考えられる。図8は、直径 70 nm の Co/Cu 多層ナノワイヤーの磁気抵抗曲線である⁽²²⁾。本研究の実験条件下では、ナノワイヤーの直径が 70 nm のときに最大の MR 比(23.4%)を達成した。MR 比は直径 70 nm よりも直径が減少/増大すると低下する傾向であった。磁気測定の結果に基づくと、ナノワイヤーの直径が減少すると保磁力が増加することを確認しており、磁区構造が単磁区に近づいたため、GMR 効果の発現メカニズムに関わるスピナルブ構造が安定化したと考えられる。一方で、ナノワイヤーの直径(テンプレートの細孔径)が 70 nm 以下に減少した場合には、細孔内での金属イオンの枯渇により明瞭な積層界面が形成されなかったため MR 比が減少したものと結論付けた(図9)⁽²²⁾。

近年、HDD 用の磁気ヘッドや回転角センサ等には、AMR や GMR 素子よりも高い MR 比(20%以上)を有する TMR 素子が使用される場面が増えている。TMR 素子は、磁性層間に薄い絶縁層が存在した素子であり、スパッタリングなどの真空プロセスを用いて作製される。一方で、本研究ではナノチャンネル構造を有するテンプレートをを用いた電析法により、常温・常圧下で Co と Cu という単純な 2 つの金属から構成される多層ナノワイヤーを作製し、CPP-GMR 特性の評価を試みた。電析 Co/Cu 多層ナノワイヤーの MR 比は、一般的な GMR 素子の特性値(5~15%)を超越しており、TMR 素子に匹敵する水準であることが確認されたため、次世代の超高感度磁気センサ素子への応用が期待される。

4. おわりに

本稿では、水溶液を用いた電析法により作製した金属ナノワイヤー材料の硬質磁気特性や巨大磁気抵抗効果について調査した研究の一部を紹介しました。紙面の都合上、詳細を述べるのが難しかったため、もしご興味を持たれた方がいらっしゃいましたら、原著論文等をご一読頂けますと幸いです。今後も、私は電析法を用いた機能性金属材料の創製に関

