

ニッケルナノ結晶構造の X 線プロファイル解析 X-Ray Profile Analysis of Microstructure of Nanocrystalline Nickel Films

田中啓介^{1,*}, 町屋修太郎², 菖蒲敬久³, 小池祐基¹, 佐野勝基¹

¹名城大学, 〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口 1-501

²大同大学, 〒457-8530 名古屋市南区滝春町 10-3

³日本原子力開発機構, 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

Keisuke Tanaka^{1,*}, Shutaro Machiya², Takahisa Shobu³, Yuuki Koike¹ and Katsuki Sano¹

¹Meijo University, 1-501 Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya, 468-8502, Japan

²Daido University, 10-3 Takiharuru-cho, Minami-ku, Nagoya, 457-8530, Japan

³Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo, 679-5148, Japan

1 はじめに

近年、機械部品の小型化・省エネルギー化・高性能化により、加工精度と材料強度の向上が求められている。このため三次元微細構造体からなる MEMS (Micro Electro Mechanical System) が注目されている。その中に、金属材料を用いた三次元微細構造体を作製する方法として、マイクロマシニング技術と電鍍技術を組み合わせた LIGA (Lithographie, Galvanoformung, Abformung) プロセスがある。LIGA プロセスは、材料の創製と成形を同時に行うことができる電着法の特徴を十分に利用したマイクロ金属成形技術である。しかし、LIGA プロセスに用いられる主な材料は Ni などの軟質材であり強度が不足している。これを改善する方法の一つがナノ結晶化技術である。

本研究では、電着法により創製した種々のニッケルナノ結晶薄膜の結晶構造を X 線回折プロファイル解析により評価した。まず単一プロファイル解析を用いて、結晶子サイズ、転位密度を評価し、電着条件との関係について検討した。加えて、Fourier 解析により粒径分布を評価し、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) を用いた直接観察法による粒径分布との相関について検討した。また TEM による直接観察法と X 線回折プロファイル解析法の粒径に対応があるか検討するために、TEM と Fourier 解析による平均結晶粒径の関係、および TEM による平均結晶粒径と単一プロファイル解析による結晶子サイズの関係と比較した。

2 実験

2.1 電着法によるニッケルナノ結晶薄膜の創製

電着浴には内部応力が低く、高電流密度を使用し電着できるスルファミン酸ニッケル浴をベースとした。電着浴の組成を Table 1 に示す。pH はスルファミン酸により pH3.7~4.2 に調整した。薄膜の欠陥であるピットの形成を防ぐために、表面活性剤 (ラウレル硫酸ナトリウム) を添加し、さらに結晶粒を

微細化させるため光沢剤 (アリルスルホン酸ナトリウム) を添加した。添加量は 0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0g/L の 6 段階で変化させ、浴温度をそれぞれ 40°C と 55°C に設定し合計 12 種類の異なる薄膜を創製した [1]。電着条件は Table 2 に示す。

Table 1 Composition of sulfamate bath.

Content	Quantity, g/L
Nickel sulfamate	250
Boric acid	30
Nickel chloride	10
Surfactant	0.4

Table 2 Deposition condition.

Material	CC	CCally
Current condition	Constant	
Current density (mA/cm)	25	
Temperature (°C)	40,55	
pH	3.7~4.2	
Brightener (g/L)	-	0.25 0.5 1.0 1.5 2.0
Deposition time (min)	28	

2.2 X 線回折測定

X 線回折測定は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 Photon Factory のビームライン BL-4C にて行った。使用エネルギーは 12keV である。測定条件を Table 3 に示す。

Table 3 X-ray conditions.

Diffraction plane	111	222
Energy level (keV)	12.005	
Wave length (nm)	1.0328	
Measurement range (deg)	28.0-30.8	58.2-63.8
Preset time (s)	2	6
Step width (deg)	0.01	0.02

3 回折プロファイルの解析法

3.1 回折プロファイルの近似

本研究では、前処理後の回折プロファイルを pseudo-Voigt 関数によって近似する。pseudo-Voigt 関数は、Gauss 関数と Cauchy 関数から構成され、次式で示される[2].

$$I(2\theta) = \eta I_C(2\theta) + (1-\eta) I_G(2\theta) \quad (1)$$

ここで Gauss 関数は次式で示される。

$$I_G(2\theta) = \frac{2J}{B_V} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left\{ -4(\ln 2) \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{B_V} \right)^2 \right\} \quad (2)$$

また Cauchy 関数は次式で示される。

$$I_C(2\theta) = \frac{2J}{\pi B_V} \left\{ 1 + \frac{4}{B_V^2} (2\theta - 2\theta_0)^2 \right\}^{-1} \quad (3)$$

ここで、 J は積分強度、 B_V は全半価幅、 $2\theta_0$ はピーク位置、 2θ は回折角、 η はコーシー分率である。

また Gauss 成分の半価幅 B_G 、Cauchy 成分の半価幅 B_C は B_V と η を次式から求められる。

$$\eta = 1.36603(B_C/B_V) - 0.47719(B_C/B_V)^2 + 0.11116(B_C/B_V)^3 \quad (4)$$

$$B_V = (B_G^5 + 2.69269B_G^4 B_C + 2.42843B_G^3 B_C^2 + 4.47163B_G^2 B_C^3 + 0.07842B_G B_C^4 + B_C^5)^{1/5} \quad (5)$$

さらに Gauss の積分幅 β_G および Cauchy の積分幅 β_C は次の関係がある。

$$\beta_G = \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \frac{B_G}{2} = 1.064B_G \quad (6)$$

$$\beta_C = \frac{\pi}{2} B_C \quad (7)$$

3.2 単一プロファイル解析

本研究では、111 回折プロファイルに単一プロファイル解析を適用し、結晶子サイズ、微視的ひずみ、転位密度を算出した。

微視的ひずみは Gauss の積分幅に対応し、結晶子サイズは Cauchy の積分幅に対応するとして、次式を用いて、微視的ひずみ $\langle \varepsilon \rangle$ および結晶子サイズ D を算出する[3].

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_G}{2 \tan \theta} \quad (8)$$

$$D = \frac{\lambda}{\beta_C \cos \theta} \quad (9)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 θ はピーク位置である。

得られた微視的ひずみと結晶子サイズを用いて、次式に示す Smallman らの転位密度評価式から転位密度 ρ を算出する[4].

$$\varepsilon = \sqrt{2\pi} \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \quad (10)$$

$$\rho = (\rho_s \rho_D)^{1/2} = \frac{6 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}}{Db} = \frac{6\varepsilon}{\sqrt{2\pi} Db} \quad (11)$$

ここで、 b はバーガースベクトルである。

3.3 Fourier 解析による結晶粒径分布解析

Krill-Birringier は、X 線回折プロファイルから粒径分布を求める方法を提案している[5]。(111)-(222),あるいは(200)-(400)など、コントラスト因子が同じ面の回折ペアに対して適用できる。本研究では(111)-(222)ペアに解析を適用し、粒径分布を算出した。

Fourier 係数 A_L は結晶子サイズによる項 A_L^S とひずみによる項 A_L^D との積である。

$$A_L = A_L^S \cdot A_L^D \quad (12)$$

$$A_L = A_L^S \left(1 - \frac{2\pi^2 h_0^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle L^2}{a^2} \right) \quad (13)$$

ここで、 a は格子定数、 $h_0^2 = h^2 + k^2 + l^2$ 、 L は Fourier 長さ、 $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ は二乗平均ひずみである。

A_L^S と L の関係から、コラム長さ L の面積平均 $\langle L \rangle_{\text{area}}$ および体積平均 $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ が次式で求められる。

$$\langle L \rangle_{\text{area}} = -A_{L=0}^S / \left(\frac{dA_L^S}{dL} \right)_{L \rightarrow 0} \quad (14)$$

$$\langle L \rangle_{\text{vol}} = 2 \int_0^\infty A_L^S dL \quad (15)$$

対数正規分布する粒径は次式で表すことができる。

$$g_{\text{LN}}(D) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} D \ln \sigma} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(D/D_0)}{\ln \sigma} \right)^2 \right] \quad (16)$$

ここで、 D_0 は中間値、 σ は標準偏差である。

結晶子の大きさを球形と仮定し、サイズの分布が対数正規分布に従うと仮定すると、コラム長さの面積平均 $\langle L \rangle_{\text{area}}$ および体積平均 $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ と、直径の面積平均 $\langle D \rangle_{\text{area}}$ および体積平均 $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ とは次の関係にある。

$$\langle L \rangle_{\text{area}} = \frac{2}{3} \langle D \rangle_{\text{area}} = \frac{2}{3} D_0 \exp \left(\frac{5}{2} \ln^2 \sigma \right) \quad (17)$$

$$\langle L \rangle_{\text{vol}} = \frac{3}{4} \langle D \rangle_{\text{vol}} = \frac{3}{4} D_0 \exp \left(\frac{7}{2} \ln^2 \sigma \right) \quad (18)$$

また平均結晶粒径 $\langle D \rangle_{\text{num}}$ は以下の式で求められる。

$$\langle D \rangle_{\text{num}} = D_0 \exp \left(\frac{1}{2} \ln^2 \sigma \right) \quad (19)$$

3.4 TEM による粒径分布解析法

TEM 観察に用いる試料は電子線が透過できるように十分薄くする必要がある。そこで、試料へのダメージが少ない良好な試料が得られる電解研磨法を用いた。TEM 観察は、名古屋大学エコトピア研究所の超高压電子顕微鏡施設の 200kV 電子顕微鏡(日立, H-800)を使用し明視野像、暗視野像、電子線回折像

を撮影した。結晶粒径評価には明視野像から各結晶粒の面積を求め、等価の円の直径を結晶粒径 d とした。

$$d = \sqrt{4S/\pi} \quad (20)$$

ここで、各結晶粒の面積 S は、画像解析ソフト ImageJ で算出した。

結晶粒の総測定数は 300 個以上とし、以下の式から平均結晶粒径 d_{num} を求める。

$$d_{num} = \sum_{i=1}^n d_i / N_{all} \quad (21)$$

標準偏差 s は以下の式から求められる。

$$s = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n d_i^2 / N_{all} \right) - d_{num}^2} \quad (22)$$

測定した各結晶粒径を元に、ヒストグラムを作成した。

4 結果および考察

4.1 単一プロファイル解析による結晶構造評価

創製した 12 種類の薄膜の 111 回折について単一プロファイル解析により結晶子サイズ、微視的ひずみ、転位密度を評価した。

Fig. 1 に CCally2.0g/L40°C の回折プロファイルを示す。決定係数 R^2 が 1 に近づくほど、フィッティングの精度が高いことを示している。CCally2.0g/L40°C では決定係数 $R^2 = 0.9992$ となり、フィッティングは良好である。また他の電着条件においても、フィッティングは良好である。

Fig. 2 に結晶子サイズと光沢剤の量の関係を示す。添加する光沢剤が増加するに従って、結晶子サイズは小さくなった。電着浴温度が低い方が細粒化した。また光沢剤の量が 1.0g/L 以上になると、光沢剤による結晶子サイズへの影響が小さくなり、25nm 程度で一定となった。Fig. 3 に転位密度と光沢剤の量の関係を示す。添加する光沢剤が増加するに従って、転位密度は増加した。また電着浴温度が低い方が転位密度は大きくなった。

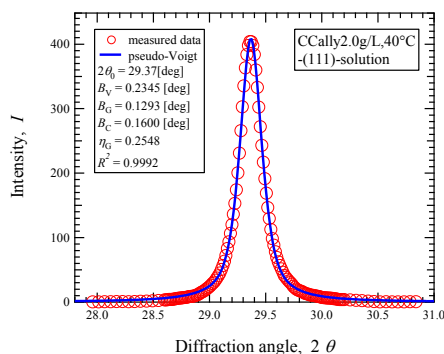


Fig. 1 Diffraction profile (CCally2.0g/L40°C).

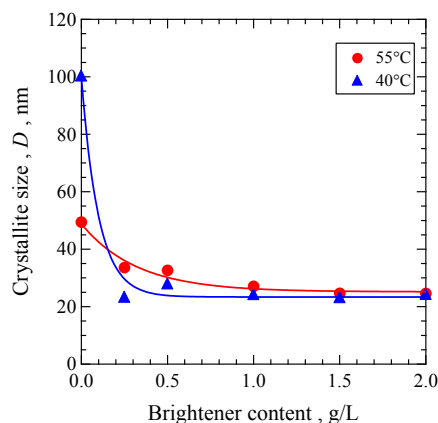


Fig. 2 Change of crystallite size with brightener content.

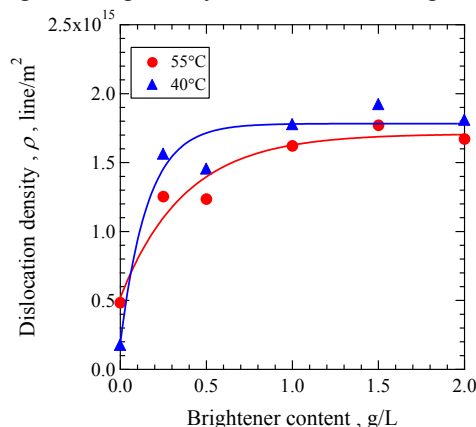


Fig. 3 Change of dislocation density with brightener content.

4.2 Fourier 解析による粒径分布評価

CC55°C, CCally0.5g/L-55°C, CCally1.0g/L-40°C, CCally2.0g/L-40°C の 4 種類の薄膜に対して Fourier 解析を適用し、粒径分布を評価した。

Fig. 4 に粒径分布を示す。結晶子サイズが小さくなるに従って、分布がシャープになっている。このことから、結晶が微細になるに従って、均一な結晶子サイズを持つ薄膜になっていることがわかる。

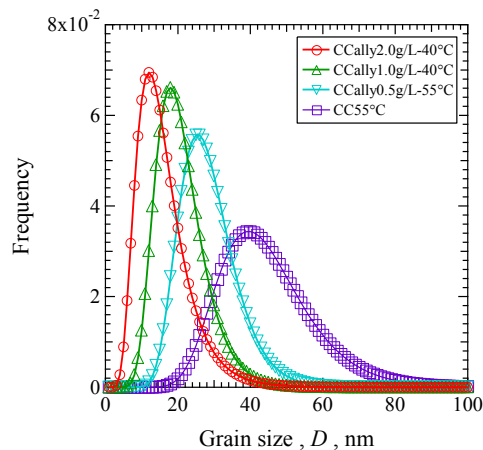


Fig. 4 Log-normal distribution of crystallite size by X-ray Fourier analysis.

4.3 結晶子サイズと結晶粒径の比較

Fourier 解析による粒径分布と TEM による粒径分布を比較した。Fig.5 に CC55°C, CCally2.0g/L-40°C の Fourier 解析による粒径分布と TEM による粒径分布の比較を示す。結晶子サイズが小さくなるに従って、両者の粒径分布はほぼ一致した。

TEM による直接観察法と X 線回折プロファイル解析法の粒径に対応があるか検討するために、TEM と X 線回折プロファイル解析による粒径を比較した。

まず TEM と Fourier 解析について比較した。Fig. 6 に TEM による平均結晶粒径と Fourier 解析による平均結晶粒径の関係を示す。粒径が 30nm 以下の微細領域にて、TEM による平均結晶粒径と Fourier 解析による平均結晶粒径はほぼ一致した。また TEM による平均結晶粒径が 30nm 以上の領域では、Fourier 解析による平均結晶粒径は小さく見積もられた。

次に TEM と単一プロファイル解析を比較した。ここで、単一プロファイル解析より求められる結晶子サイズは Fourier 解析における $\langle L \rangle_{vol}$ と対応する値である。Fig. 7 に TEM による平均結晶粒径と単一プロファイル解析による結晶子サイズの関係を示す。粒径が 30nm 以下の微細領域にて、TEM による平均結晶粒径と単一プロファイル解析による結晶子サイズはほぼ一致した。また TEM による平均結晶粒径が 30nm 以上の領域では単一プロファイル解析による結晶子サイズは小さく見積もられた。

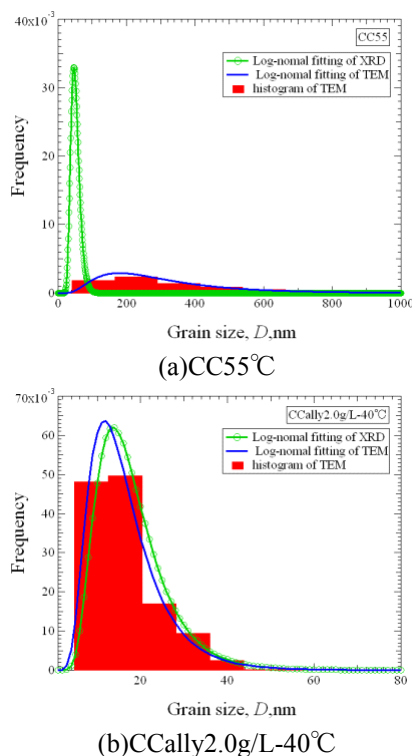


Fig. 5 Histogram obtained by TEM observation and log-normal distribution measured by Fourier analysis.

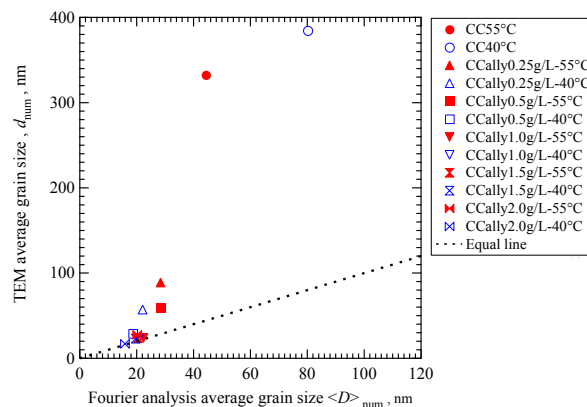


Fig. 6 Relation between average grain size by TEM and average grain size by Fourier analysis.

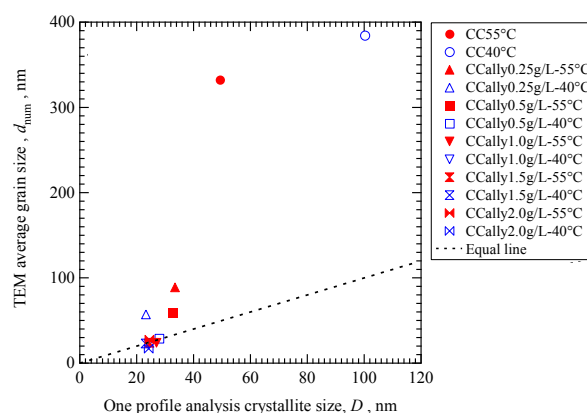


Fig. 7 Relation between average grain size by TEM and crystallite size by one profile analysis.

4 まとめ

結晶粒径が平均で 30nm 程度以下の場合には、単一プロファイルの X 線幅広がりから求められる結晶子サイズは TEM による平均結晶粒径と一致する。また、Fourier 解析により求められる結晶子サイズの分布も TEM で求まる粒径分布と一致した。粒径が大きい場合には結晶子サイズは、粒径より小さい。

参考文献

- [1] 田中, 五十川, 浅野, 来海, 材料, Vol. 59, pp. 315-321 (2010).
- [2] P. Thomson, D.E. Cox, J. B. Hastings, J. Applied Crystallography, Vol. 20, pp. 79-83 (1987).
- [3] Th. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A.B. P. Vogels, J. Applied Crystallography, Vol. 15, pp. 308-314 (1983).
- [4] G. K. Williamson, R. E. Smallman, Philosophical Magazine, Vol. 1, pp. 334-46 (1956).
- [5] C. E. Krill, R. Birringer, Philosophical Magazine A, Vol. 77, pp. 612-640 (1998).

* ktanaka@meijo-u.ac.jp