

オートクレーブを用いた陽極酸化による 酸化ニッケル薄膜の作製と評価

鈴木正和* 澤田 豊**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NICKEL OXIDE FILMS BY ANODIC OXIDATION IN AN AUTOCLAVE

Masakazu SUZUKI and Yutaka SAWADA*

Nickel thin films (thickness; $\sim 1\mu\text{m}$) were oxidized by the method what Yoshimura et al called hydrothermal electrochemical synthesis in an aqueous solution of LiOH (0-1N) at high temperature (100-200°C) in an autoclave with the anodic current of 0-100 mA/cm² for 0-120 min. The reacted specimens were analyzed by FE-SEM, Auger electron spectroscopy, XPS, SIMS and thin-film X-ray diffraction analysis. NiO and Ni(OH)₂ coexisted. Ni(OH)₂ were detected mainly near the exposed surface of the films. NiO was remarkably formed at high temperature and high current density in the present experimental conditions. Lithium was detected in the film although no definite conclusion for the formation of solid solution into NiO.

1. はじめに

吉村らは Ba(OH)₂ 水溶液中において金属 Ti を陽極として BaTiO₃ 薄膜の電気化学的合成に成功している¹⁻³⁾。合成温度は 200°C 前後で、オートクレーブを必要とするが水の臨界点 (374.1°C, 22.12 MPa)⁴⁾ よりも低温低圧であり、他の作製法たとえば固相反応法 (たとえば 1200~1400°C 程度⁵⁾) に比べて著しく低い温度でセラミックスの合成が実現した。この方法 (水熱電気化学的合成法⁶⁾) は比較的簡単な装置を用いて結晶性の優れた複合酸化物薄膜が得られる点が注目される。また彼らはこの方法でポリマーフィルム上に

BaTiO₃ 薄膜および SrTiO₃ 薄膜を形成した⁷⁾。

著者らは高性能透明導電膜の低温製膜を探求しており、その一環として吉村らの手法を用いて、他の化学的製膜法 (たとえばゾルゲル法では 500°C⁸⁾、噴霧熱分解法では 370°C⁹⁾) に比べて低温で NiO 薄膜を作製したので報告する。この方法による NiO 薄膜の合成に関しては調査した限り報告が無い。陽極酸化による NiO 薄膜の形成に関しては、Nazari ら¹⁰⁾ (NiSO₄ と NH₄OH の混合溶液中、常温) および Miles ら¹¹⁾ (KOH 水溶液中、電解オートクレーブ中) があるが、いずれも NiO 膜自体に関する検討はほとんど実施していない。

透明導電膜は表示素子や太陽電池などに広く使用されている。現在の実用的な透明導電膜 (In₂O₃ 系, SnO₂ 系および ZnO 系) は全て n 型半導体セラミックスである。一方、NiO は p 型半導体セラミックスであるため、酸化性雰囲気の使用環境に

平成 5 年 9 月 4 日受理

* 工学研究科工業化学専攻 (修士課程) 注)

** 工学部工業化学科助教授

注) 現在(株)高純度化学研究所

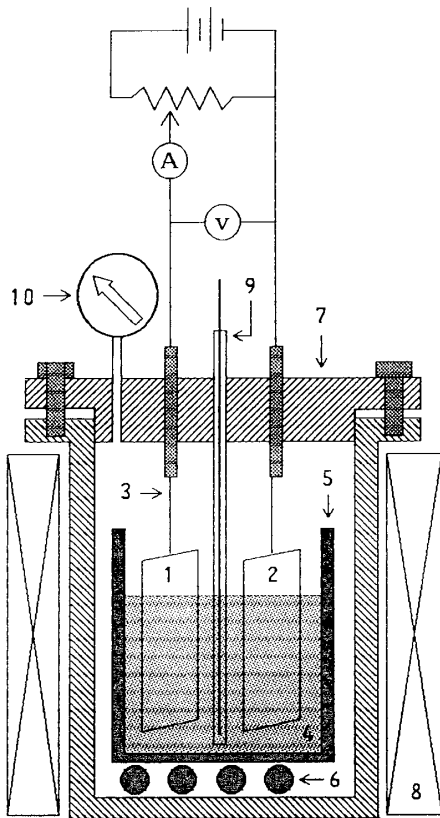


Fig. 1: Reaction vessel for high-temperature anodic oxidation under saturated water vapor.

- 1; anode (a nickel film on a sapphire substrate),
- 2; cathode (platinum plate, 40×15×0.5mm),
- 3; stainless wire,
- 4; electrolyte (50 ml, LiOH solution)
- 5; teflon beaker,
- 6; spacers (alumina balls),
- 7; autoclave,
- 8; heater,
- 9; CA-thermocouple in a stainless tube, and
- 10; pressure gauge.

において導電性が維持されると予想される。また NiO 薄膜のイオン導電性を利用して EC 素子や 2 次電池などへの応用, NiO 薄膜と n 型酸化物薄膜の開接合によるガスセンサーなどが期待される。

2. 実験方法

(1) 金属 Ni 膜の堆積

金属 Ni 薄膜 (膜厚約 1 μm) を RF マグネトロン・スパッタリング法で堆積した。基板には鏡面研磨したサファイア (Al₂O₃) 単結晶 (50×15×0.4

mm, 京セラ製) を用いた。製膜装置は, アネルバ SPF-210 H を改造して, ターボ分子ポンプを装着したものを使用した。約 5×10^{-4} Pa まで排気した後に Ar (日本酸素, 純ガス B, 99.999%, 圧力約 0.5 Pa, 流量約 10 sccm) を導入し, 基板表面をスパッタエッチし (100 W, 5 分) その後に Ni 膜を堆積した (500 W, 約 65 分)。金属 Ni のターゲット (100 mmφ×5 mm, 99.9%, フルウチ化学) と基板との距離は約 5 cm で, 堆積速度は約 15 nm/min であった。膜厚は触針法 (Dektak 3030, Veco Instruments Inc.) で測定した。

(2) 陽極酸化

金属 Ni 薄膜の陽極酸化に用いた装置の構成を図 1 に示す。電解オートクレーブ (坂下製作所 D-20 型を改良) を約 10°C/min の加熱速度で所定の温度 (100, 150 および 200°C) まで加熱した後, 定電流電源 (菊水電子工業 PAD 250-2.5 L) を用いて電極間に通電 (10 または 100 mA/cm², 15~120 分) した。試料はオートクレーブに入れたまま冷却し, 蒸留水で洗浄して大気中で乾燥した。オートクレーブは密閉系で, 各温度におけるゲージ圧はおおむね水の飽和水蒸気圧¹²⁾ に対応し, 通電の有無に無関係であった。比較のために通電しない状態での処理も実施した。いずれの処理条件においても端子電圧は処理時間に無関係に一定であった。

(3) 膜の評価

膜の微構造観察は FE-SEM (日立 S 4000) により実施した。膜の内部組成は FE-SEM に接着した EDX によった。膜の表面および内部の組成分析はマイクロオージェ分析 (日本電子 JAMP 7100, 加速電圧 5 kV, ビーム電流 1×10^{-7} A, ビーム径 50 μm, 試料傾角 75°, マイクロイオン銃; 加速電圧 3 kV) および XPS (リガク XPS 7000, A 1 回転対陰極 2560 W, モノクロメーター使用, カウフマン型イオン銃; 加速電圧 3 kV) によって行った。Li イオンの膜内分布に関しては SIMS (UIVAC-PHI 6500, O₂ イオンビーム 15 keV, 100 nA を試料の法線方向から 20° の方向から入射, 200 μm 角を走査して 160 μm 角の領域の信号を採集) によって測定した。結晶相の評価は薄膜

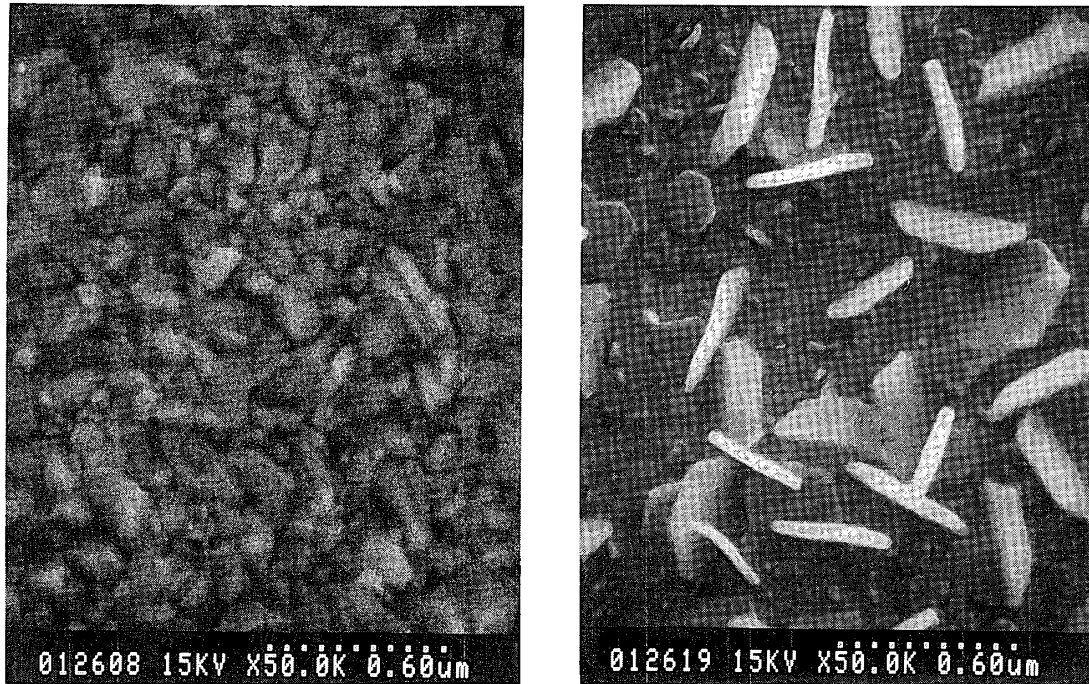


Fig. 2: SEM photographs of the specimen.

A: surface of the as-deposited Ni film (for reference)

B: surface of the specimen prepared in 1 N LiOH at 200°C at 100 mA/cm² for 120 min.

用 X 線回折法によった (Philips PW 1700, Cu 対陰極, 40 kV-55 mA, モノクロメーター使用, 入射角は特に明記しない限り 0.3°).

3. 結果と考察

(1) 外観および形成

未処理の金属 Ni 膜は銀色の鈍い金属光沢を呈した。処理後の試料は金色 (黄色味) を帯びた光沢を有し, 処理条件により色調が若干異なった。

未処理の金属 Ni 膜および処理後の試料の表面形状 (FE-SEM 写真) を図 2 A および B に各々示す。処理後の試料 (図 2 B) は未処理状態の金属 Ni (図 2 A) とは明らかに異なり, 最表面には六角板状またはそれに類似した形成の粒子が認められ, その下地には丸みを帯びた粒子の形成が認められる。

(2) 組成

マイクロオージェによる処理後の膜の表面および内部の組成分析結果を図 3 に示す。最表面 (図 3 A) では Ni, O, C および Fe が検出されている

が Li は検出されていない。C は表面付着物によると思われる。Fe はオートクレーブの熱電対カバー (ステンレス) などに起因すると予想される。Ar イオンを用いて 10 秒間スパッタエッチすると (図 3 B) C が減少し Li が検出されることから, 膜中に Li が何らかの形で存在していると推定される。長時間 (150 分) スパッタエッチした場合 (図 3 C) には, Al, O および Ar が検出された。これは基板 (Al₂O₃) が露出し, イオン注入された Ar が検出されたためと判断される。

XPS の結果を図 4 に示す。このスペクトルは, 膜を 10 秒間スパッタエッチした後のもので, これによって C が減少している。Li, C, O および Ni の他に, Si および Ar が検出された。この測定の場合には, モノクロメーターを用いているので, Ni 3p のサテライトピークが除去され Li 1s のピークが明瞭に認められる。Si は, かなり以前に基板として使用した Si ウエファが 200°C の LiOH 水溶液に溶解したことがあり, 容器類の度重なる洗浄にもかかわらず微量に残存していたと想像される

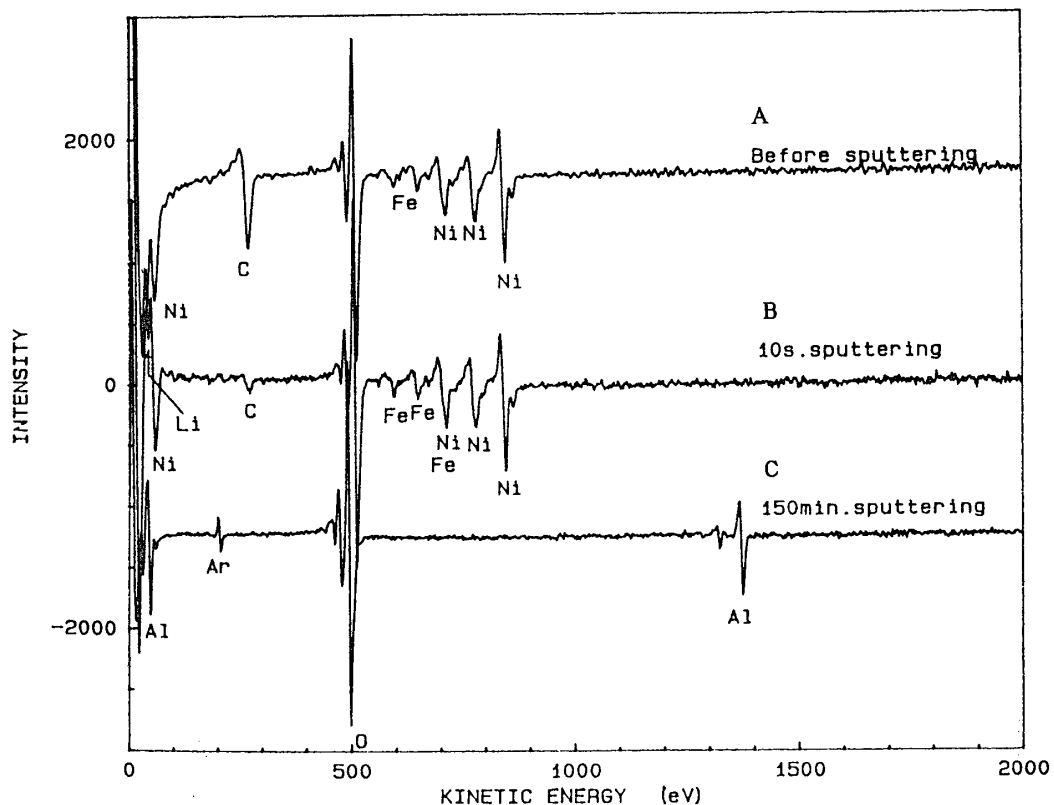


Fig. 3: Auger spectra of the specimen after the high-temperature anodic oxidation.

The specimen was prepared in 1 N LiOH at 200°C at 100 mA/cm² for 120 min.

A: as-received (before sputtering)

B: after sputtering for 10 s, and

C: after sputtering for 150 min.

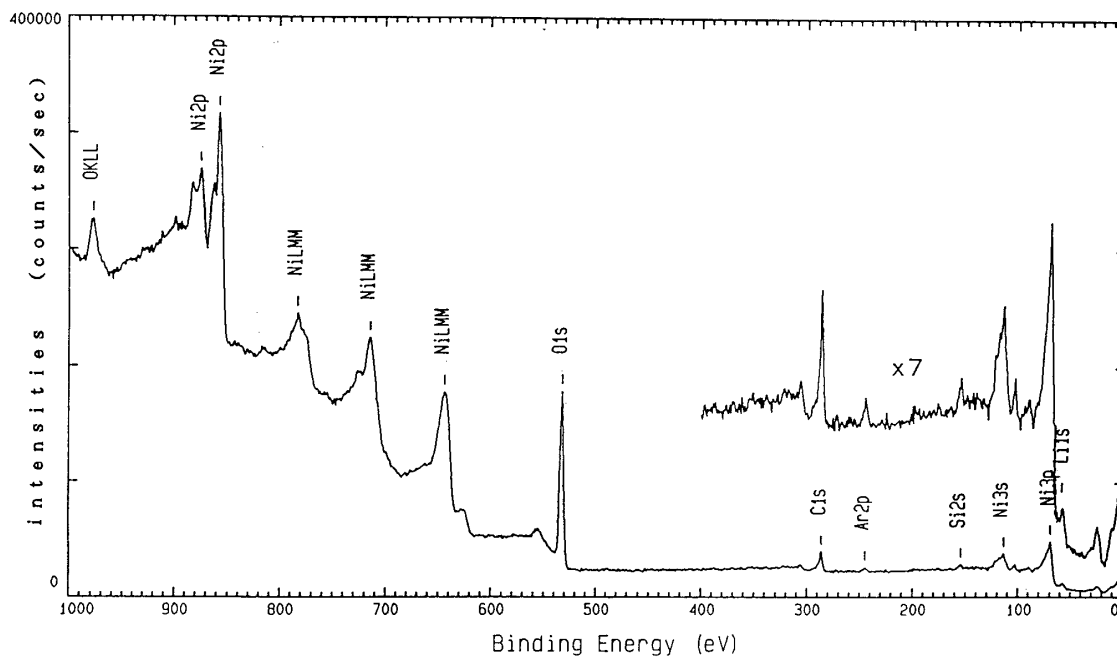


Fig. 4: XPS of the specimen.

The specimen was prepared in 1 N LiOH at 200°C at 100 mA/cm² for 120 min.

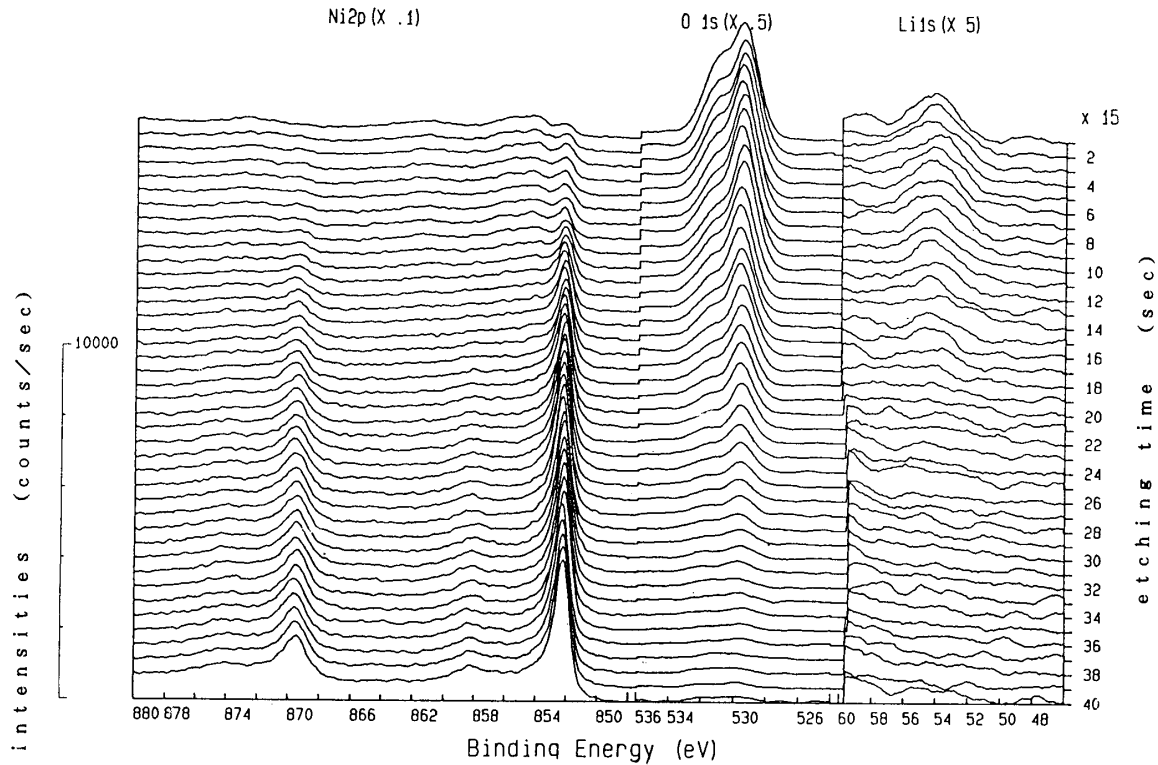


Fig. 5: XPS depth profile of the specimen.

The specimen was prepared in 1 N LiOH at 200°C at 100 mA/cm² for 120 min.

が、厳密な由来は定かでない。Ni、OおよびLiに関する膜内組成(深さ方向の分布)を図5に示す。表面近傍にはOおよびLiと少量のNiが、内部にはNiおよびOが、さらに内部にはNiのみ(未反応の金属Ni)が検出された。なお、FE-SEM写真(図2B)から明かなように、この試料はサブミクロンレベルでは平坦とは言いがたいので、組成分布に関する深さ方向の分解能が制約されている。Ni-Li-O系化合物のXPSに関してはvan Elpら¹³⁾の報告があるが、今回の試料は後述するように単一相ではないのでケミカルシフト(たとえばO 1sピークの分裂など)についての詳細な検討を実施しなかった。

破断した試料のFE-SEM写真を図6に示す。未反応の金属Niの部分(A)および反応した部分(B)のEDXスペクトルを図7に示す。Aの部分からはNiのみが検出され、Bの部分からはNi、O、CおよびSiが検出された。なお、このEDXではLiは検出不可能である。

SIMSによる膜内組成(深さ方向の分布)を図8

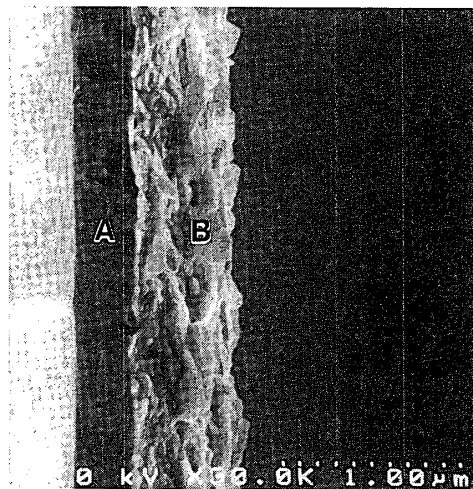


Fig. 6: SEM photograph of the fractured specimen.

The specimen was prepared in 1 N LiOH at 200°C at 100 mA/cm² for 120 min.

A: unreacted metallic nickel, and
B: anodically-oxidized portion

に示す。主としてNi、Al、Li、OおよびFが検出された。Liは膜の表面近傍に多く存在すると判断され、前述のXPSの結果(図5)と一致する。Al

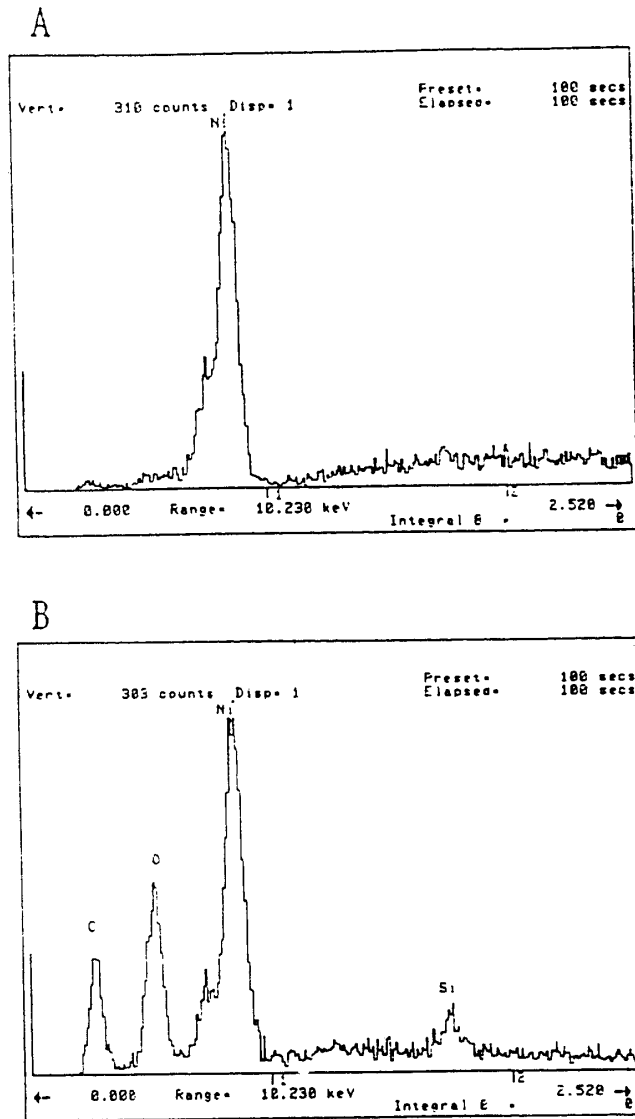


Fig. 7: Results of EDX of the fractured specimen.

A and B corresponds to those indicated in Fig. 6, respectively.

に関しては基板 (Al_2O_3) が部分的に (%オーダーで) 露出しているためと判断される。その判断の根拠¹⁴⁾については割愛する。Fは、Li化合物の表面分析で検出されることが多く、大気中のフッ素化合物とLiの反応に起因すると推定される。 NiLiO (81 amu) が検出されているが、このことからLi-Ni-O系化合物の存在を断定することは出来ないと考えられる。

(3) X線回折

代表的な試料のX線回折図形(薄膜法)を図9に示す。図には $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , LiNiO_2 およびNiの文献値¹⁵⁻¹⁸⁾を併記してある。未反応残存物と思

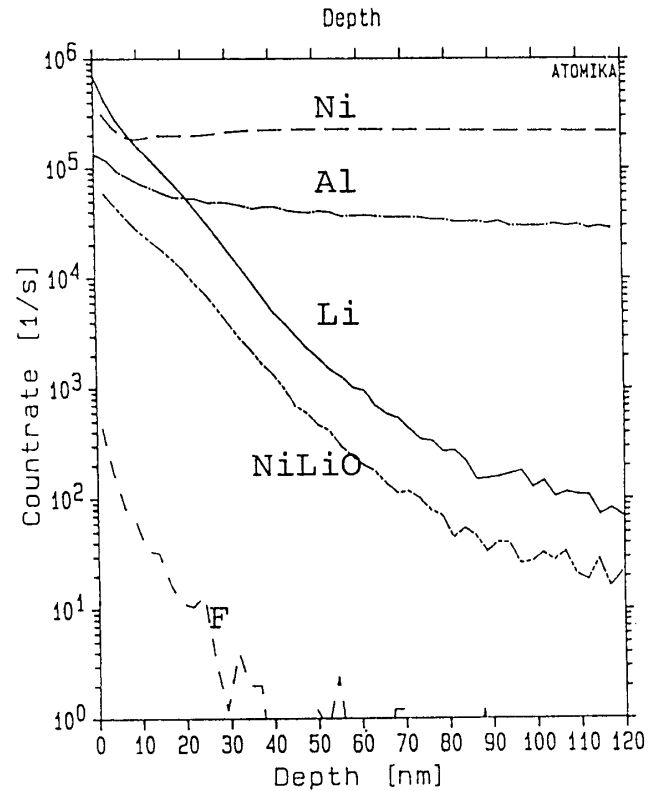


Fig. 8: SIMS depth profile of the specimen.

The specimen was prepared in 1 N LiOH at 200°C at 100 mA/cm² for 120 min. Ni (60amu), Al (27amu), Li (7amu), NiLiO (81amu) and F (19amu) are indicated.

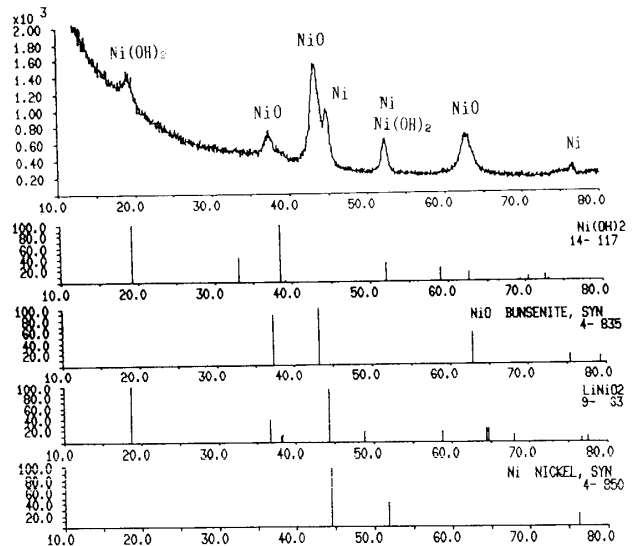


Fig. 9: XRD spectra of the specimens.

The specimen was prepared in 1 N LiOH at 200°C at 100 mA/cm² for 120 min.

Table 1: Relative intensities for the diffraction peaks Ni(OH)₂ vs. NiO at various incident angles.

incident angle	relative intensity Ni(OH) ₂₍₀₀₁₎ /NiO ₍₄₀₀₎
0.5°	10.6%
0.3°	11.5%
0.1°	74.2%

The specimen was prepared in 1 N LiOH at 200°C at 100 mA/cm² for 120 min.

われる Ni ならびに反応生成物の NiO が検出された。ただし、格子定数測定から NiO に対する Li 固溶の有無を判定することは不可能であった。低角 ($2\theta = \text{約 } 19^\circ$) のピークに関しては、図に示す Ni(OH)₂ および LiNiO₂ の他に Ni₂O₂(OH)₄¹⁹⁾ の可能性もあるが、他の生成条件 (図 11) では明らかに Ni(OH)₂ と同定されるので、この条件でも Ni(OH)₂ が生成していると判断した。

NiO のピーク ($2\theta = \text{約 } 43^\circ$, (400) 回折線) に対する Ni(OH)₂ のピーク ($2\theta = \text{約 } 19^\circ$, (001) 回折線) の相対強度を表 1 に示す。低角入射の場合に Ni(OH)₂ の相対強度が高いことから、膜の表面近傍には Ni(OH)₂ が多く存在すると判断され、前述の FE-SEM 写真 (図 2 B) において膜の最表面に認められた六角板状の粒子が Ni(OH)₂ (六方晶系) に対応すると推定される。この写真において、六角板状の粒子の陰に隠れて、丸みを帯びた小さな粒子が認められ、これが NiO (立方晶系) と推測される。

処理温度の効果を図 10 に示す。実験した範囲では高温で NiO が、低温で Ni(OH)₂ の生成が顕著である。なお、100°C および 50°C で処理した試料における Al₂O₃ のピークは、基板 (Al₂O₃ 単結晶) 方位の関係で発現したと推定される。この図ならびに次の図 11 および 12 では、微弱なピークの判別を容易にするために、図の縦軸としてカウント値の平方根 (ルート) をプロットしてある。陽極酸化電流の効果を図 11 に示す。200°C の場合には通電をしなくても Ni(OH)₂ が生成しており、電

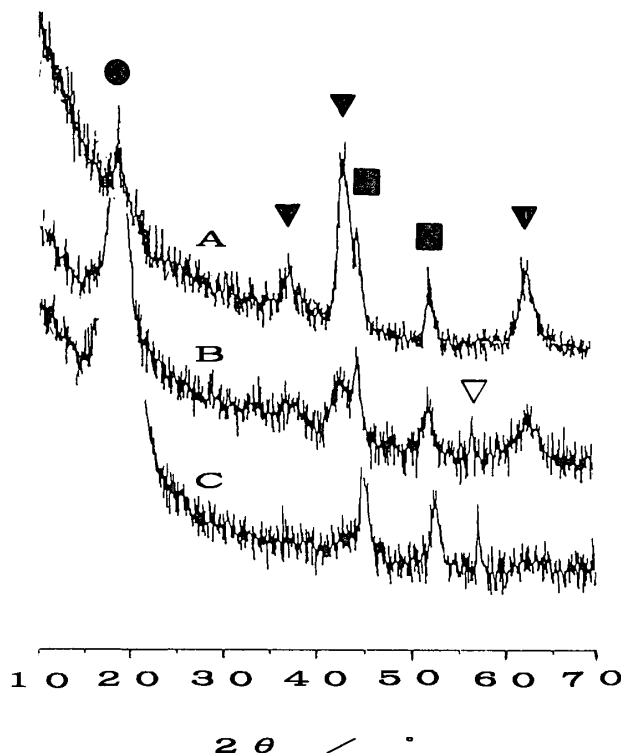


Fig. 10: XRD spectra of the specimens prepared at various temperatures.

The specimen was prepared in 1 N LiOH at 100 mA/cm² for 120 min.

A: 200°C, B: 150°C and C: 100°C.

●: Ni(OH)₂, ▼: NiO, ■: Ni and ▽: Al₂O₃.

流密度を増大させると NiO の生成が促進されている。温度と電流の効果を総合して考えると、高温陽極酸化処理の前後において若干の Ni(OH)₂ が生成する可能性も考えられる。LiOH 水溶液の濃度の効果を図 12 に示す。実験した範囲では溶液の濃度の効果は顕著ではないが、しいて言うと高濃度ほど NiO の生成が著しいように思われる。

4. 結論

高温下 (100~200°C) の LiOH 溶液 (0~1 N) 中において、金属 Ni 薄膜 (厚さ約 1 μm) を陽極として通電 (電流密度 0~100 mA/cm², 時間 0~120 分) したところ以下の結果を得た。

- ① 未反応の金属 Ni の表面に NiO および Ni(OH)₂ が混在して検出された。
- ② 上記の実験範囲においては、NiO の生成が顕著なのは高温および高電流密度の場合であった。

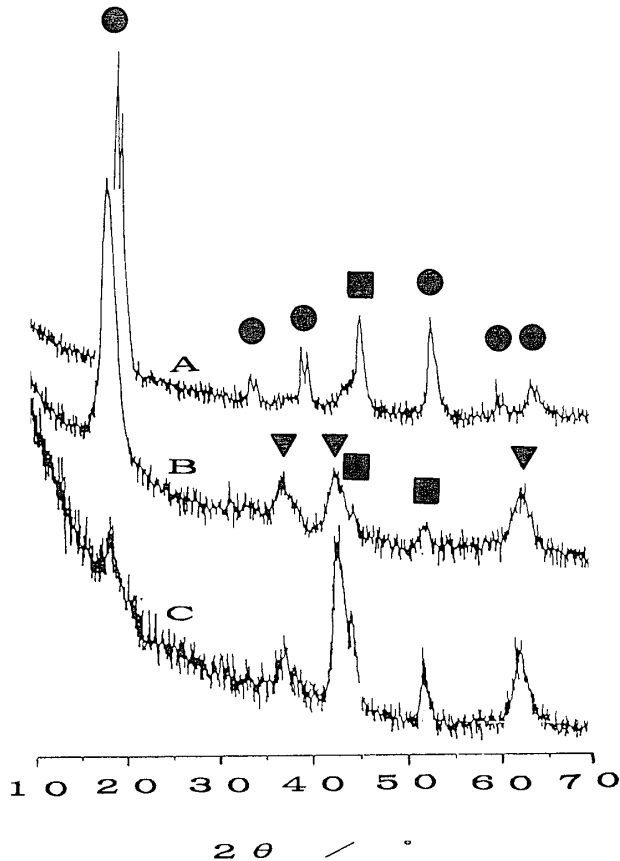


Fig. 11: XRD spectra of the specimens prepared at various current densities.

The specimen was prepared in 1 N LiOH at 200°C for 120 min.

A: 0 mA/cm², B: 10 mA/cm² and C: 100 mA/cm².

●: Ni(OH)₂, ▼: NiO and ■: Ni.

- ③Ni(OH)₂ は主として膜の表面近傍に存在した。
 ④Li は膜内に検出されたが, NiO に固溶しているか否かに関しては断定的な結論がえられなかった。

東京工業大学工業材料研究所吉村昌弘教授・石沢伸夫助教授の試料調製指導, 東陶機器(株)青島利裕氏および日立計測エンジニアリング(株)山田満彦氏の FE-SEM 分析, 日本電子(株)長沢勇二氏のマイクロオージェ分析, 理学電機工業(株)の伊藤秋男氏(現在京都大学)・伊藤矩人氏の XPS 分析, 福島高等工業専門学校大熊信行教授・内田修司助手の XPS 予備測定, アルバックファイ(株)星孝弘氏

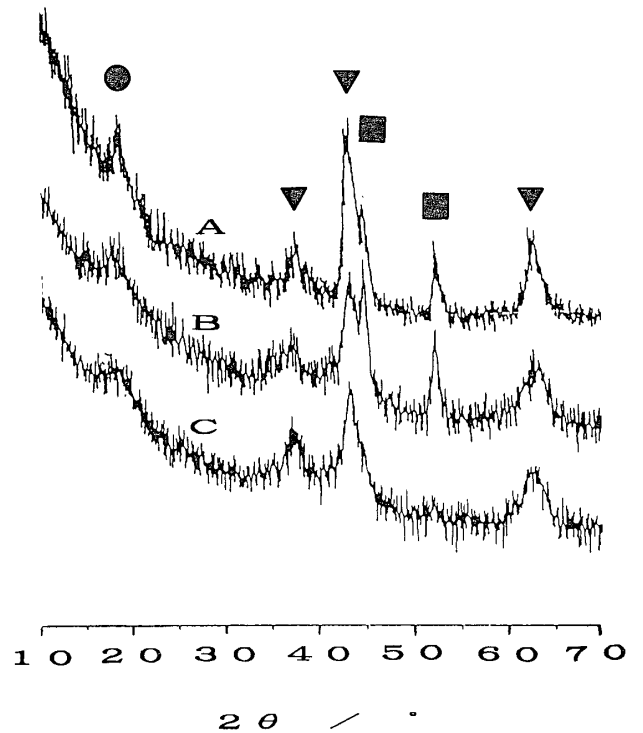


Fig. 12: XRD spectra of the specimens prepared at various concentration of LiOH.

The specimen was prepared at 200°C at 100 mA/cm² for 120 min.

A: 1.0N, B: 0.1N and C: 0.05N.

●: Ni(OH)₂, ▼: NiO and ■: Ni.

の SIMS 分析, 日本フィリップス(株)田口晶司氏・山路功氏の X 線回折分析に感謝いたします。

文 献

- (1) M. Yoshimura, S-E Yoo, M. Hayashi and N. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L2007-09.
- (2) K. Kajiyoshi, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, J. Amer. Ceram. Soc., 74 (1991) 369-74.
- (3) M. Hayashi, N. Ishizawa, N. Yoo S-E and M. Yoshimura, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98 (1990) 930-933.
- (4) 物理学事典編集委員会編, 物理学辞典, pp. 2337, 培風館 (1984).
- (5) 東京工業大学工学部材料工学科, 「セラミックス基礎講座 1: セラミックス実験」, pp. 274, 内田老鶴圃 (1988).
- (6) 吉村昌弘, 石沢伸夫, ニューセラミックス, No. 7 (1990) 53-57.
- (7) N. Ishizawa, H. Banno, M. Hayashi, S-E Yoo, and M. Yoshimura, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) 2467-72.

- (8) 王立久, 張志波, 曹永民, 日本セラミックス協会学術論文誌, 101 (1993) 227-229.
- (9) R. H. Misho, W. A. Murad, G. H. Fatahah, I. M. Abdul Aziz, and H. M. Al-Doori, Phys. Stat. Sol., (a) 109 (1988) K101-04.
- (10) G. Nazari, D. A. Corrigan, and S. P. Mahesware, Langmuir, 5 (1989) 17-22.
- (11) M. H. Miles, G. Kissel, P. W. T. Lu, and S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 332-36.
- (12) 物理学事典編集委員会編, 物理学辞典, pp. 2329, 培風館 (1984).
- (13) J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev., B45 (1992) 1612-22.
- (14) 星孝弘, 第5回セラミック・サマー・スクール「初心者のためのセラミックスの表面分析実習」, pp. 29-41, 日本セラミックス協会, (1991).
- (15) JCPDF 4-850.
- (16) JCPDF 4-835.
- (17) JCPDF 14-117.
- (18) JCPDF 9-63.
- (19) JCPDF 13-229.