

# グラフ処理による Hastelloy-異種材料接合圧延基材の二軸配向性創出

研究代表者	九州大学	大学院工学研究院	教授	向田 昌志
共同研究者	九州大学	工学部 物質化学工学科		久保 隼人
共同研究者	九州大学	大学院工学研究院	助教	大上 悟
共同研究者	九州大学	大学院工学研究院	助教	寺西 亮
共同研究者	九州大学	大学院工学研究院	准教授	土山 聡宏

## 1. 緒言

近年のエネルギー消費量の増加は凄まじく、各国で将来の電力不足が懸念されている。特に、発展途上国から先進国に仲間入りしている中国では、今年も夏のピーク時対応の電力制限を行いながら、ロシア、モンゴル、カザフスタンなど周辺国から電力を購入する交渉を進めている。このような中、地球に負荷をかけず高効率で電力エネルギーを貯蔵、送電、また産業機器を駆動することを実現する高温超伝導線材の実用化がアメリカのエネルギー省[1]や日本の NEDO[2]を中心に精力的に推し進められている。

これは、二軸配向(基材面に垂直方向と面内方向)基材が開発できるようになったためである。日本で考案されたイオンビーム・アシスト・蒸着法(IBAD)[3]は無配向 Hastelloy 基材上に二軸配向絶縁体緩衝層を作製できる優れた方法である。これにより、高温超伝導線材の実現機運が非常に高まった。しかし、IBAD 法による二軸配向基材を用いて高温超伝導線材を実用化しようとするには、作製時間が過度に長い、コストが高いという大きな問題点があった。一方、日本の IBAD 法に対抗してアメリカが推し進めている方法が圧延による二軸配向基材作製法(RABiTS 法)[4]である。この方法は、ニッケル基材を薄く圧延することにより、そのニッケル基材を二軸配向させようとするもので、IBAD 法よりは二軸配向性が悪いが、コストは安く作製速度は速いというメリットがある。しかしながら、ニッケルのみを用いるため、線材としては使い物にならないほど強度が弱いという問題点があった。

本研究は、これらのデメリットを解決する方法を提供しようとするもので、その方法としては Hastelloy 基材上に二軸配向したニッケル膜をメッキにより異種接合させることで、Hastelloy の強度を保ちながら、低コストな二軸配向基材を実現し、強度、低コストと高速作製を同時に満足する高温超伝導線材を実現しようとする研究である。しかし、Hastelloy は X-線回折パターンを図 1 に示すように、多くの結晶面を法線方向に持つ多結晶であり、その基板の上に格子定数の近い Ni を成膜するとエピタキシャル成長を起し、多結晶になる可能性がある。そこで本研究では、Hastelloy 基板の上に配向した Ni(200)を成膜することを目的として研究を行う。

## 2. 実験方法

本研究では、引張り強度 800MPa 以上と高い Hastelloy C-276 を電解研磨したものを用いる。さらに Ni(200)膜を Hastelloy 基材上に配向させる手段として電解メッキを用いる。Ni の成膜手段として、スパッタリングや Pulsed-Laser-Deposition( PLD)などの気相法と電解メッキのような電気化学法がある。気相法は真空装置を必要とすることから装置が高価になる。また、成膜時間に対して成膜できる量が少ない。それに対して、電解メッキは安価な手法であり、また短時間

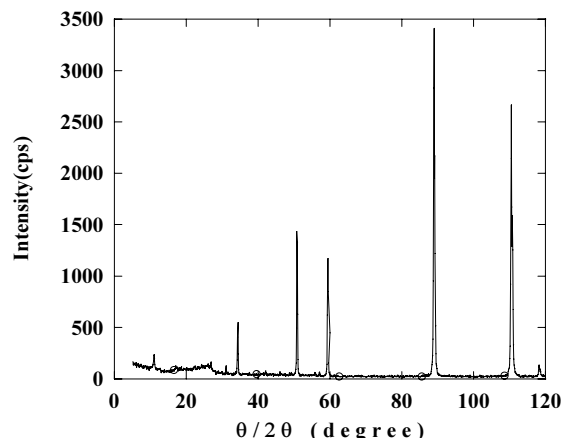


図 1. Hastelloy の XRD  $\theta/2\theta$  結果

に大量の成膜が可能である。よって、本実験では以下の2種の電解メッキ浴による成膜を試みた。

1. ストライクメッキ浴
2. ワット浴

ストライク浴はウッド浴とも呼ばれ、被めっき物の活性力を高めるために塩化ニッケルで構成される。また、塩化水素添加し、浴を強酸性にしていることも大きな特徴の一つである。めっき中に陰極から大量の水素ガスを発生させ、陰極表面を還元雰囲気にするることにより、被めっき物表面の酸化物を金属に還元しながらめっきするため、非常に密着性の良いめっきが可能となる。本研究では、まずハステロイの緻密な酸化被膜を還元するためにストライクメッキを使用する。

watt 浴とは硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸を主成分とするもっとも実用的で一般的なニッケルめっき浴である。このメッキに使用されている硫酸ニッケルは、安価で品質のよいものが量産されているので浴の主成分として使われている。塩化ニッケルはカソードでの反応を均一にするために使用している。また、アノードに使ったNiの酸化膜を塩化物イオンが還元するため溶液の組成の変動を少なくする効果も期待される。ワット浴内に添加されるホウ酸はpH緩衝剤として用いている。

本研究では、Ni成膜に用いるハステロイ基板の前処理を以下の手順で行い、その後、Ni膜をストライクメッキ及びwatt浴による電解メッキで作製した。電解メッキを行う前に、試料は油脂除去のため、水酸化ナトリウム中で洗浄を行った。ストライク浴はNi溶液(NiCl<sub>2</sub> 240g/L HCl 80g/L)により、ワット浴は(NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O 250g/L NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 50g/L ホウ酸 30g/L PH2.17)により作製した。対極電極にはPt(白金)を用いた。また、pHはpH METERを使用して測定し、pH調整にはNaOHを用いた。

メッキの評価方法としては、配向性はX線回折により評価した。また、結晶性はロックンガープにより評価した。面内配向性はX線φスキャン法、また後方電子線回折(EBSP: Electron Backscatter Diffraction Pattern)により確認した。表面形状は、原子間力顕微鏡(AFM:Atomic force microscopy)、走査電子顕微鏡(SEM:Scanning electron microscopy)を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 配向制御

本研究におけるNi膜の作製方法を選定する目的から、上述した2種類のメッキによりそれぞれNi膜を作製し、評価を行った。得られた膜の外観写真を図2に示す。写真からはハステロイ基板の上に直接watt浴で電析させた試料は剥離をしていることがわかる。これはハステロイの表面にできる強い酸化被膜に起因する。一方ストライクメッキでは電析途中で大量の水素を発生させ、酸化被膜を還元するためハステロイ基板上でもメッキすることが可能である。よってハステロイの上にはストライクメッキを行わなければならないことがわかった。

本研究では、Ni膜の配向性制御が最重要課題である。そのため、配向性を制御する成長条件を探求する。特に、メッキ法では、ストライク浴かワット浴、膜厚、成長レート(メッキ電流密度)、メッキ浴のpHが主な成長条件である。



図2. ストライク浴とワット浴によるNiメッキの密着性評価結果。ワット浴では剥離が起こっている。

### 3.1.1 膜厚と優先配向性

Niをハステロイ基板に電析させる際、ハステロイがNi系合金であるため、電解メッキにより作製したNiはエピタキシャル成長によりハステロイと同配向となる懸念がある。そこでストライクメッキによりNi膜を作製し配向の影響を調べた。そのXRD $\theta/2\theta$ の結果を図3に示す。

そこで、まず配向の膜厚との関係を調査するためpH、溶液の温度、溶液の濃度、電流密度、対極は一定とし、膜厚の異なるNi膜を作製した。ここで膜厚は式1で算出している。

$$D = CCE \times \frac{C}{F} \times \frac{1}{n} \times \frac{M_{Ni}}{1000} \times \frac{1}{d} \quad (式1)$$

Dは膜厚、CCEは電流効率、Cは通電量、Fはファラデー定数、nはNiの酸化数、 $M_{Ni}$ はNiの原子量、dはNiの密度である。また、ストライクメッキの場合、電流効率を55%とし、watt浴による電解メッキの場合は電流効率を100%としている。得られた膜のXRD $\theta/2\theta$ の結果を図3に示す。測定結果から、膜厚が厚くなるにつれてハステロイ基板の一番強いピークである220が減衰し、111が成長することが確認できる。よってNi膜を厚膜化することにより、ハステロイ基板からの結晶粒の影響を受けずに、Ni膜の配向を制御できることが示唆された。

### 3.1.2 電流密度と優先配向性

電解メッキでは電流密度による配向の制御が出来ることが報告されている。この知見を基にストライクメッキで電流密度を $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ と変えたNi膜を作製し、組織の影響を調べた。なお、pH、溶液の温度、溶液の濃度、膜厚、対極は一定である。Ni膜の配向の電流密度依存性を図5に示す。この結果より、電流密度によって得られる膜の配向が変化することがわかり、 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ の試料では他の試料と比べて明らかに優先配向に違いが見られた。(200)優先配向に優位な電流密度が存在する可能性が示された。また、ストライクメッキのみでは(200)配向を得ることが難しい事も示された。そこで、以後は、ハステロイとの整合性確保のためだけに、ストライクメッキ(電流密度 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 、膜厚 $4\mu\text{m}$ )を用い、その上に成長させるwatt浴によるメッキにより、作製条件の適正化を行った。

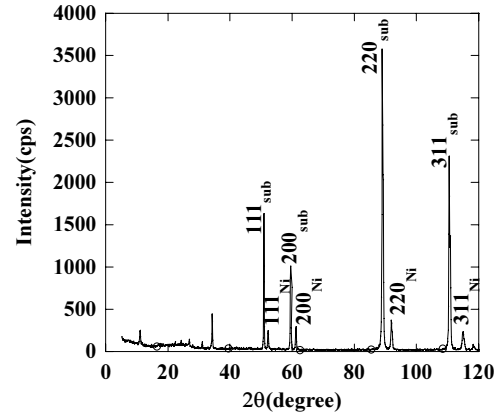


図3. ストライクメッキ膜 $\theta/2\theta$ 結果

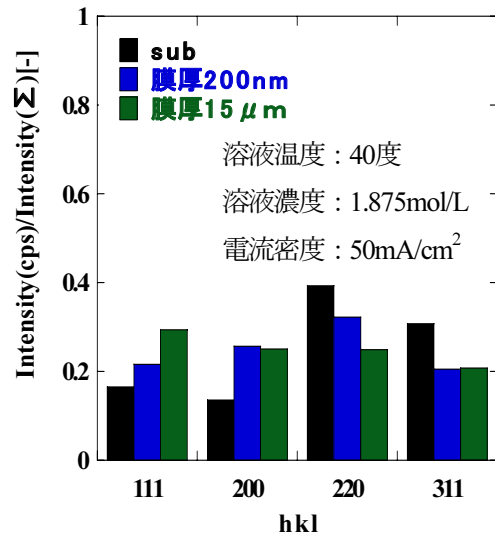


図4. 配向の膜厚依存性

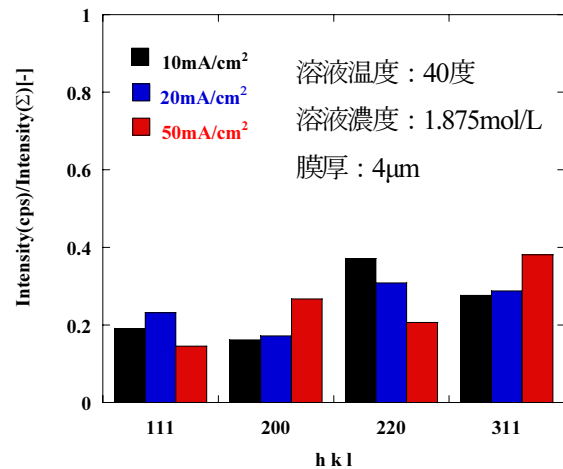


図5. 配向の電流密度依存性

### 3.1.3 watt浴メッキでの電流制御

前項で得られた知見を基に、電流密度の制御によるNi膜の配向制御を行った。watt浴での電流密度は2mA/cm<sup>2</sup>、10mA/cm<sup>2</sup>、100mA/cm<sup>2</sup>と変化させて試料を作製した。なお、pH、溶液の温度、溶液の濃度、膜厚、対極は一定である。得られたNi膜の電流密度依存性を図6に示す。この結果より、電流密度が10mA/cm<sup>2</sup>、100mA/cm<sup>2</sup>の試料で50%近いNi200配向を得ることができた。よって10mA/cm<sup>2</sup>と100mA/cm<sup>2</sup>の間では同じような結果となると考えられる。また、厚膜化により基板の配向の影響を受けなくなっていることが確認できる。電流密度10mA/cm<sup>2</sup>で作製したNi膜のEBSP観察結果を図7、図8にそれぞれ示す。10mA/cm<sup>2</sup>の試料における断面観察の結果から、基板から離れるに従いNiの200配向が支配的になってきていることがわかった。それに従い、表面においても、Niの200配向が支配的になってきていることがわかった。一方、電流密度2mA/cm<sup>2</sup>では、Ni220が最も強いピークであった。ここで220ピークはハステロイ基板においても最も強いピークを示す。よって電流密度が低すぎる場合は基板の配向の影響を強く受けている可能性があることがわかった。すなわち、ある程度の成長レートが必要である。

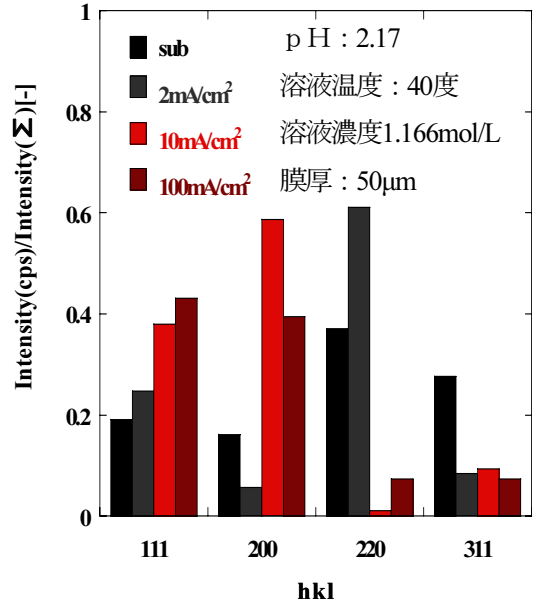


図 6. watt 浴メッキ膜の配向の電流密度依存性

### 3.1.4 pH 制御による Ni200 優先配向膜の作製

更なるNi200配向を目指し、watt浴の条件と得られるNi膜の組織の関係を調査した。特にpHを2.2から4.6と変化させ試料の作製を行った。<sup>18)19)</sup>また、温度、溶液組成、膜厚、対極はそれぞれ表1に示す条件とした。図9に条件2により作製したNi膜の

表1. 新ワット浴の作製条件

	条件1	条件2	条件3
電流密度	100mA/cm <sup>2</sup>	100mA/cm <sup>2</sup>	100mA/cm <sup>2</sup>
組成	NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O 250g/L NiCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O 50g/L ホウ酸30g/L	NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O 250g/L NiCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O 45g/L ホウ酸30g/L	NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O 250g/L NiCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O 45g/L ホウ酸30g/L
pH	2.2	4.6	4.6
膜厚	50µm	30µm	60µm
作製温度	40度	45度	45度
対極	Pt	Ni	Ni

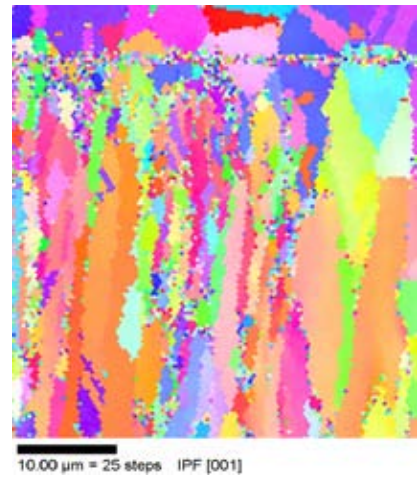


図 7. 10mA/cm<sup>2</sup>電流密度膜の断面方位

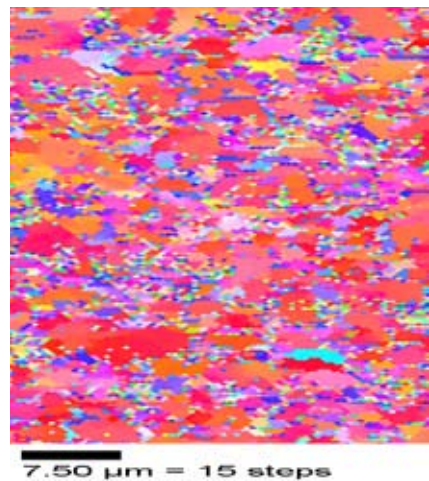


図 8. 10mA/cm<sup>2</sup>電流密度膜の表面方位

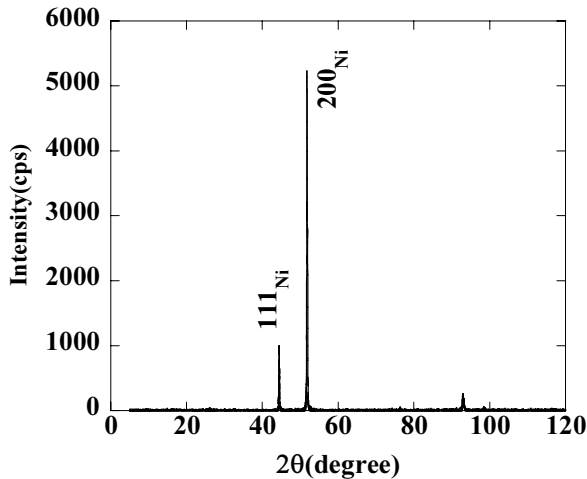


図 9.  $\theta/2\theta$  結果(膜厚 30 $\mu\text{m}$ )

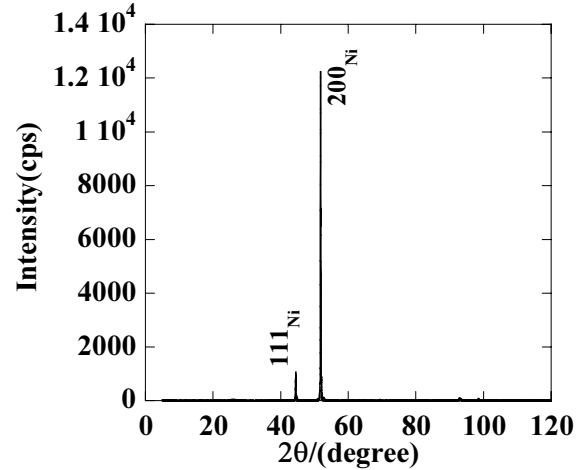


図 10.  $\theta/2\theta$  結果(膜厚 60 $\mu\text{m}$ )

XRD- $\theta/2\theta$ の結果を示す。この方法によって約80%のNi200配向膜を得ることができた。また条件2において、電析時間を増やし膜厚を60 $\mu\text{m}$ に厚膜化した条件3によるNi膜のXRD結果を図10に示す。厚膜化によりさらに約92%のNi200配向膜を得ることができた。

### 3.1.5 結晶性向上

得られたNi200配向膜の作製の成長方向の揺らぎを調査した。図11にXRDの $\omega$ -スキャンで得られたc軸配向度の結果を示す。半値幅約8.4°とRABiTS基板並みの値が得られた。このことから、Ni200配向を導くためにpHと膜厚の適正化を行ってきたが、結果として、成長方向の揺らぎも低減できることが確認できた。

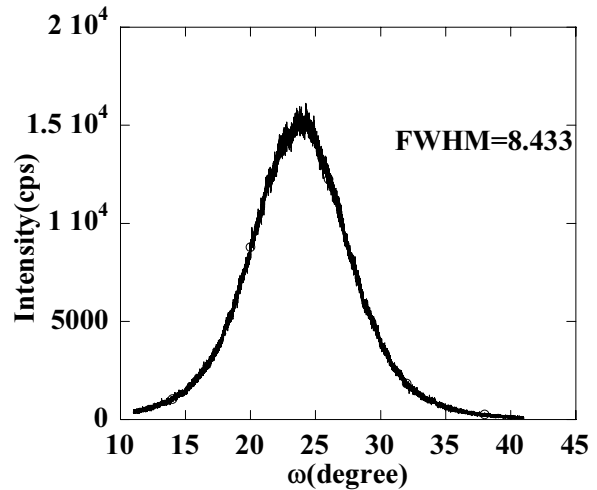


図11. Ni200膜のロックンクカーブによる結晶性評価

## 3.2 グラフォエピタキシーによる面内配向制御

2軸配向させる手段として、本研究ではグラフォエピタキシー法[5]と圧延、熱処理の二つの方法を試みた。グラフォエピタキシー法とは、通常はアモルファス基板に微細構造を作ることによって配向を制御させる手段である。本研究では、ハステロイ基板上へのフォトリソグラフィによるパターンニングを行い、その上にNi膜を電解メッキにより作製し、結晶の配性評価を行った。

### 3.2.1 エッチング条件

グラフォエピタキシー法を成功させるには、できるだけ平滑な表面を作製したほうがよい。よってエッチング温度とハステロイ表面との関係を調査した。エッチング温度は30度60度90度と変え、その表面状態を光学顕微鏡により観察した。その結果を図12、図13、図14に示す。この図から、エッチャントの温度が高いとエッチングレートが速く、制御し辛いことが分かった。そのため、この結果より一番表面平坦性がよい30度をエッチング温度に決定した。

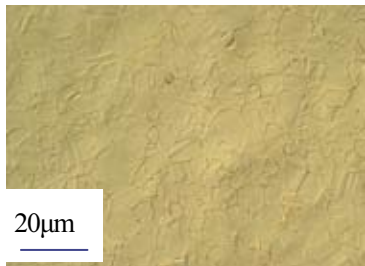


図12 光学顕微鏡写真  
(エッチング温度 30 度)

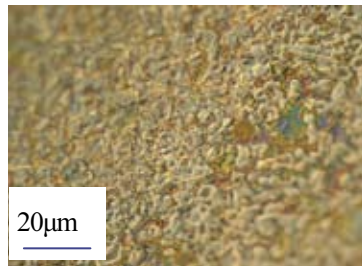


図13 光学顕微鏡写真  
(エッチング温度 60 度)

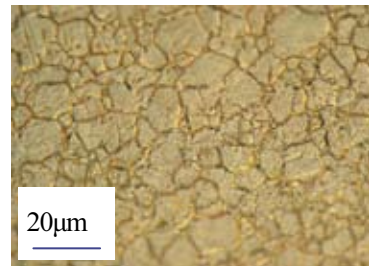


図14 光学顕微鏡写真  
(エッチング温度 90 度)

次にエッチング速度を決定するために、エッチング時間を1分から5分の間で変化させてエッチングを行い表面組織の観察を行った。典型的な表面AFM像を図15に示す。また、得られた、エッチングによる侵食深さとエッチング時間との関係を図16に示す。この結果よりエッチング速度は約100nm/minであることがわかった。また、表面の平坦性がよいこととエッチングがほぼ垂直になっていることから、エッチング時間は1分で行うことにした。

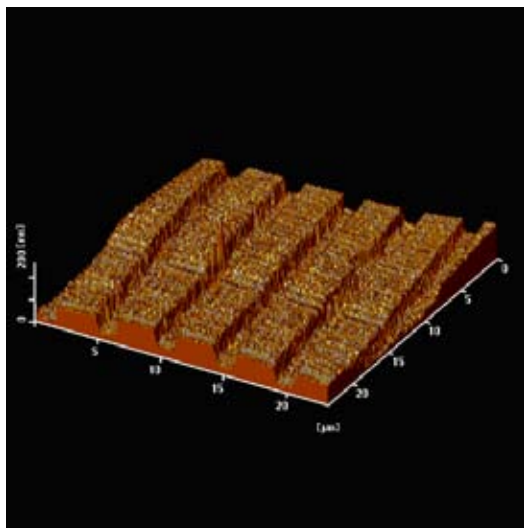


図15 典型的なエッチング後の AFM 像

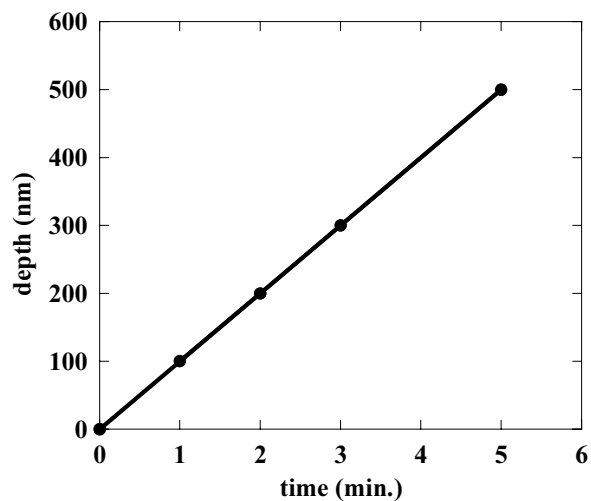


図16 エッチング速度

### 3.2.2 バッファ材料のスパッタリング蒸着

グラフォエピタキシー法を行うにあたって、 Hastelloy 基板の直上に Ni 膜を電析させると 2 軸配向組織が作られないことが予想される。そこで、 Hastelloy 基板と電析 Ni の間にバッファ層をはさむことを今回提案した。バッファ層の条件として Ni と格子不整合性が大きく、結晶構造が違うこと、また watt 浴中で化学反応がおこらないことを考え Mo を材料に選んだ。

エッチングを 100nm した後に Mo を 10 分間及び 1 時間蒸着させた膜を作製し、その表面状態を AFM 観察した結果、エッチングした表面形状をほぼ維持していた。次に、エッチングを 100nm 行った基板を用い Ni 膜の作製条件の適正化を行った。各試料の作製条件を表 2 に示す。なお、watt 浴には前述した条件 3 を採用した。その結果、条件 5 の試料は剥離を起こした。Mo スパッタリング時間が短すぎると電析作製された Ni 膜により起こる引張応力により Mo 膜が耐えきれず、Ni 膜がはがれることがわかった。また、Mo を蒸着させたものと蒸着させていないもので配向性に変化が見られ、Mo を蒸着したものの方が、配向性が良くなっていた。このことから、Mo によって Ni メッキ膜が下地の Hastelloy の方位に追従したエピタキシャル成長を防ぐことが出来たのではないかと考えられる。また、条件 5 の試料と条件 6 の試料では変化が見られなかった。よって Mo の蒸着時間としては

表2 バッファ層と Ni 薄膜の作製条件

	条件4	条件5	条件6
バッファ層の種類	ストライクメッキ	Mo	Mo
バッファ層の電析・蒸着時間	電析時間 1 秒	蒸着時間 10 分	蒸着時間 1 時間

1時間を採用することとした。

### 3.2.2 バッファ材料のスパッタリング蒸着

薄膜ではNi(200)優先配向膜を作製することは出来なかったため、Ni(200)優先配向膜の作製に成功した膜厚40 $\mu\text{m}$ での試料の作製を試みた。その結果、Moバッファ層を用いても、先のNi厚膜同様に200優先配向膜が作製できることがわかった。グラフォエピタキシーを目指して作製した2 $\mu\text{m}$ のストライプがどの様に、配向性に関与しているかを調べるために、EBSPによる方位解析を行った。比較のために図17にハステロイ基板のEBSP

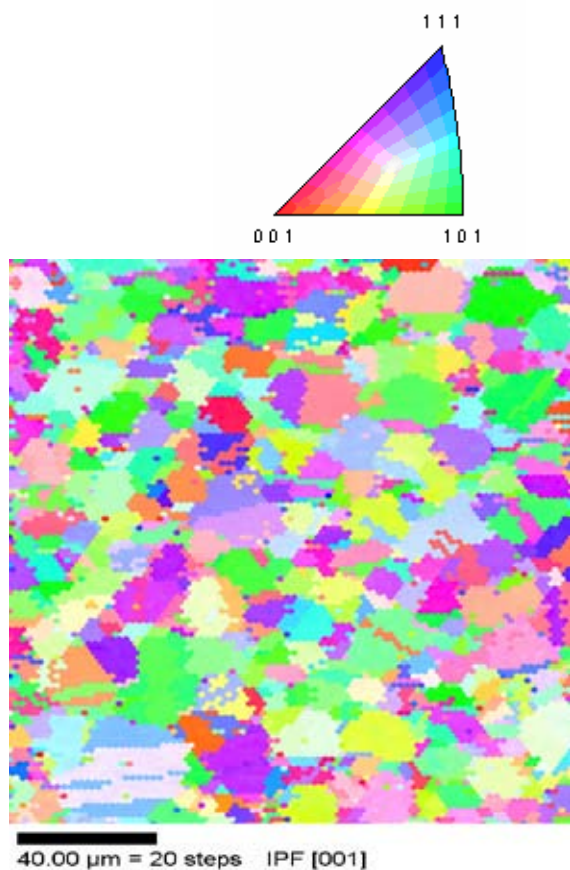


図17. ハステロイ基板のEBSP方位解析図形



図18 グラフォ処理した基板上Ni膜のEBSP方位解析図形

による表面方位パターンを、図18に2 $\mu\text{m}$ のストライプ状にエッチングしたグラフォ処理基板上にMoをスパッタリング蒸着した上に、Niメッキした膜のEBSP方位解析図形を示す。この結果によるとMoを10分間蒸着させ

た試料では、作製した試料のストライプと平行に配向が揃っていることが確認できる。これにより、 $2\mu\text{m}$ のストライプの効果が確認された。この結果から、図18のようにエッチングされた部分がすべて繋がっているパターンを作ることで、鋭い2軸配向Ni(200)を得ることができると考えられる。

#### 4. 結言

本研究ではハステロイ基板上にNi200配向膜を成膜することを目的として、電解めっきによる成膜を試みた。また、Ni200配向膜の2軸配向組織を得るためにグラフォエピタキシー法による配向制御を試みた。本研究により得られた知見を以下に示す。

1. 電解メッキによるNi膜の作製において、電流密度、膜厚、pHの制御を行うことによりNi200配向膜を得ることが出来る。特に、pHの制御と膜厚が重要である。更なるNi200膜の配向化には上記3因子の最適化が必要である。
2. Moをバッファ層として挿入し、グラフォエピタキシー法を用いることで、面内での結晶方位が向上することが分かった。この方法を用いた更なる2軸配向性の向上には、パターンの改良が重要である。

#### 謝辞

Moスパッタリング蒸着でご協力頂いた九州大学の久恒善美助教、圧延処理でご協力頂いた中島孝一助教に感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] A. P. Malazemoff: Progress in HTS Power Applications in the United States, 低温工学 41 (2006) 164-169.
- [2] 塩原 融: 次世代線材の開発状況, 低温工学 39 (2004) 511-517.
- [3] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, Y. Ikeno: In-plane aligned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films deposited on polycrystalline metallic substrates, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 769-771.
- [4] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield, V. K. Sikka: High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thick films on biaxially textured metals, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 1795-1797.
- [5] D. C. Flanders, H. I. Smith: ORIENTED CRYSTAL-GROWTH ON AMORPHOUS SUBSTRATES USING ARTIFICIAL SURFACE-RELIEF GRATINGS, Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 349-350.