Au-Co 合金めっき膜の微細構造と熱平衡状態図の関係

井上晃一郎^{1,*1} 佐々木伸人^{1,*2} 笹平 崇² 渡邊 徹³ 中田 毅¹

¹芝浦工業大学工学部材料工学科

²日本エレクトロプレATINGエンジニアーズ株式会社

³東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 147-151

© 2005 The Japan Institute of Metals

The Relationship between Microstructure and the Thermal Equilibrium Diagram of Au-Co Alloy Electrodeposit

Koichiro Inoue^{1,*1}, Nobuto Sasaki^{1,*2}, Takashi Sasahira², Tohru Watanabe³ and Takeshi Nakata¹

¹Material Engineering Dept., Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 108-8548

²Electroplating Engineers of Japan, Co., Ltd., Hiratsuka 254-0076

³Applied Chemical Dept., Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University, Tokyo 192-0397

An Au-Co alloy with an extensive composition range was electrodeposited from a gold sulfite and cobalt sulfate mixture. The Au-Co alloy electrodeposits were analyzed by XRD and TEM and the relationship between the phase and thermal equilibrium diagrams was investigated. The Au-Co alloy electrodeposits formed a solid solution over an extensive composition range. It was also revealed that the composition of the electrodeposited Au-Co alloy was equal to that of the quenched phase at a high temperature, about 950°C.

(Received July 13, 2004; Accepted November 26, 2004)

Keywords: gold sulfite, cobalt sulfate, gold-cobalt alloy, electrodeposits, microstructure, phase, equilibrium diagram

1. 緒 言

めっき膜のほとんどの物性はめっき膜の結晶学的構造に依存する。そのため、めっき膜の物性を制御するためには、めっき膜の微細構造を明らかにする必要がある。めっきに関する研究は、浴中の化学反応や、電極表面上の電気化学反応に関するものが多く¹⁻⁵⁾、膜の結晶学的構造に関する詳細な報告は少ない。著者の一人はこれまで種々の合金めっき膜の構造と熱平衡状態図との関係について検討を行ってきたが、その結果、次のことが明らかとなっている。めっき法によって形成される膜の組織は、熱平衡のものもあるが、アモルファスや準安定結晶、そして過飽和固溶体などの準安定相をしばしば形成させる。そして、これらの相はめっき条件(過電圧やアニオン種、pH など)に依存せず、形成された膜の組成によってほぼ一義的に決まるものであることが分かってきた^{6,7)}。また、このような準安定な相を形成することから、

めっき膜は高温で安定な組織の急冷固体であると考えられる。

本研究はそのような研究の一つとして、Au-Co 合金めっきを取り上げた。Au-Co 二元合金の平衡状態図は Fig. 1(A)に示すように典型的な共晶型の状態図である。そして、常温では Au 結晶に Co を、また Co 結晶には Au をほとんど固溶しないが、共晶温度(996°C)では Au 結晶中に Co を 23.7

Fig. 1 Thermal equilibrium diagram of Au-Co alloy (A), and phase diagram of deposited Au-Co alloy film obtained in this investigation (B).

*1 芝浦工業大学大学院生，現在：エヌ・イー ケムキャット株式会社表面処理薬品事業部 (Graduate Student, Shibaura Institute of Technology, Present address: N.E. CHEMCAT CORPORATION)

*2 芝浦工業大学大学院生，現在：日本メクトロン株式会社材料開発部 (Graduate Student, Shibaura Institute of Technology, Present address: NIPPON MEKTRON Ltd.)

at%まで固溶でき、Co 結晶中には Au を数%固溶できることを示している。

一般的に Au-Co 合金めっき膜は、硬質金めっき膜と呼ばれ、Au-1.0 mass%Co の組成が良好な耐食性、耐摩耗性と硬度を示すため、接点材料として広く用いられている⁸⁾。そのため、電析 Au-Co 合金膜についてはこれまでもいくつかの報告がある⁹⁻¹¹⁾が、それらは Au-数 mass%Co 程度までのもので、実用的な組成範囲に限られている。そこで、本研究では実用的な数 mass%Co 程度の合金組成範囲を含め、ほぼ全組成領域の電析 Au-Co 合金めっき膜を得、その微細構造と熱平衡状態図との関係について検討を行った。

2. 実験方法

本研究で用いた電析浴の組成と電析条件を Table 1 に示す。浴は亜硫酸 Au 浴と硫酸 Co 浴を混合したものである。それぞれの使用可能な pH の範囲は、亜硫酸 Au 浴では pH 6.2~8.5 で、硫酸 Co 浴では約 pH 1.0~5.0 であり、異なっている。そのため、これら 2 種類の塩を混合すると、沈殿を生じ、建浴できない。そこで、硫酸 Co 浴にグルコン酸ナトリウムを添加し、あらかじめ、使用可能な pH の範囲を中性側へと拡大したものに亜硫酸 Au 浴を混合した。電析浴の全金属塩 (Au+Co) 濃度を 0.2 mol/L とし、浴の組成は、Au と Co をモル比でそれぞれ 1 : 4, 1 : 9, 1 : 14 と変化させた。浴温は全ての条件で 50°C 一定とした。また、電流密度は 10~1000 A・m⁻² と変化させたが、めっき時間は電流密度に関係なく、40C(クーロン)一定とした。アノードには Ti のメッシュに Pt をコーティングした Pt/Ti メッシュを用い、攪拌はマグネティックスターラーにて一定速度で行った。めっき基板は、マスキングテープでめっき面積が 2 cm² となるようにした多結晶銅板上に、無電解 Ni-P アモルファス合金めっきを施し、さらにその上に Au ストライクめっきしたものを用いた。本実験でこのような基板を用いたのは次の理由による。基板に結晶質の金属板を用いると、その上に形成されるめっき膜は基板の結晶の影響(エピタキシャル)を受け、その金属めっきの、またそのめっき条件ならではの構造をとりにくい。そのため、Cu 板に無電解めっき法によってアモルファス Ni-P 合金めっき膜を施して使用するようにした。しかし、この基板を上述の Au-Co 合金めっき浴に浸漬すると、基板の Ni が溶解し、Au が置換析出する。それを防ぐために、アモルファス Ni-P 合金めっき膜上にストライク Au めっきを 100 nm 厚施し、置換析出が起こらないよ

うにした。このストライク Au めっき膜の結晶はアモルファスに近いほど微細であるため、XRD ではほとんど回折ピークを示さず、また、配向していないことを確認している。Au-Co 合金めっきは電流密度一定の定電解法を用いた。

得られた合金電析膜の表面形態は SEM(日立製作所製 S-4500)により観察し、Au および Co の定量分析は SEM 付属の EDX(堀場製作所製 EMAX5770)によって行った。カソード分極測定は照合電極として Ag/AgCl 電極を用い、ポテンシオスタットを用いた。得られた電析 Au-Co 合金膜の相構造は XRD および TEM(日本電子製 JEM-2010)によって解析した。TEM 観察用試料はミクロトーム(Raichert Nissei 社製, URTRACUT N)にて薄片加工した。また、めっき膜の熱処理は真空電気炉中にて 300°C, 1 時間行った。

3. 実験結果および考察

3.1 電析電流密度と膜中 Co 濃度

Fig. 2 に電析電流密度と膜中 Co 濃度の関係を示す。この

Fig. 2 Current density and Co concentration of deposits with varied bath composition.

Fig. 3 Polarization curve obtained in a sulfite bath (A) (Au : Co = 1 : 9) and composition of Au-Co alloy deposits (B).

Table 1 Plating bath composition and plating conditions.

Plating bath	$\left. \begin{array}{l} \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ \text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2 \end{array} \right\} \text{Au} + \text{Co} = 0.2 \text{ mol/L}$ Au : Co(mol) = 1 : 4, 1 : 9, 1 : 14
Bath temperature	50°C
Current density	10~1000 A・m ⁻²
Coulometric	40 coulomb
Substrate	Ni-P amorphous plated film with Au strike plated film
Anode	Plated Pt on Ti mesh
Agitation	Magnetic stirring

図には浴組成を変化させた結果についても示した．いずれの浴濃度でも，電流密度の増加とともに膜中の Co 濃度が増加している．特に， $5 \sim 20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の低電流密度域でいずれも Co 濃度の増加は著しく，また，それ以上の電流密度ではほとんど変化せず，ほぼ一定の値となっている．

Fig. 3 に $\text{Au}:\text{Co} = 1:9$ の浴における電流密度と電位 (A)，および膜組成 (B) の関係を示す．これより，自然電位よりわずかに卑な電位で現れる電流密度の急激な上昇 (a) が Au の析出開始電位であり，次に現れる (b) が Co の析出開始電位であり，(c) は拡散限界電流密度である．この結果に基づいて，本研究では $\text{Au}:\text{Co} = 1:9$ の浴を用いて (b) 点から (c) 点の電流密度範囲で， $\text{Au}-5.1 \text{ at}\% \text{Co} \sim 94.0 \text{ at}\% \text{Co}$ の組成の合金めっき膜を得，それらの構造について検討した．

3.2 Au-Co 合金電析膜の X 線回折結果

Fig. 4 に各組成の Au-Co 合金電析膜の X 線回折図形を示す． $\text{Au}-5.1 \text{ at}\% \text{Co} \sim \text{Au}-51.3 \text{ at}\% \text{Co}$ の組成範囲のものは Au の (111), (200), (220) および (311) 面からの回折ピークのみが現れ，このピークは膜中の Co 量の増加に伴って高角度側へとシフトし，さらにブロードになっている．膜中の Co 量とピークのシフトの関係を Fig. 5 に示す．このうち，(111) 面の回折角から，Au 結晶の格子定数を計算し，膜組成に対してプロットしたものが Fig. 6 である．図中には Au の格子定数 (0.4078 nm) と fcc の $\alpha\text{-Co}$ の格子定数 (0.3545 nm) とを直線で結んだ Vegard 則の直線 (実線) も示した．その結果，プロットは Vegard 則の直線に乗る部分 (図中実線) と，Vegard 則の直線から外れた水平線 (図中一点鎖線) の二つの直線に分けることができる．その分岐は約 18 at%Co である．このことから，この合金めっき膜は約 18 at%Co までは Au 結晶中に Co を固溶した均一相であるといえる．また，それ以上 Co を合金化しためっき膜は熱平衡状態図では，Co の結晶が現れるはずである．しかし，めっき膜の XRD の回折図形 (Fig. 4) には現れておらず，どのようなになっているかは明らかではない．しかし，これまでの Ag-Co 合金めっき¹²⁾ や Au-Ni 合金めっき¹³⁾，Au-Fe 合金めっき¹⁴⁾ 膜の組織も同様に，二元合金の内の高融点金属の方の回折図形はい

ずれもブロードで，結晶はアモルファスに近いほど微細化していた．本合金めっき膜の場合も Co 結晶はアモルファスに近いほど微細になっているものと考えられる．78.5 at%Co の Co 高濃度側のめっき膜では，前述した固溶体 (Au 中に Co を固溶) の回折ピークも見られず，XRD の回折図形では 2θ が約 $40 \sim 50^\circ$ にブロードな回折図形が見られるのみである．

3.3 Au-Co 合金電析膜の TEM 観察結果

$\text{Au}-78.5 \text{ at}\% \text{Co}$ の Co 高濃度側のめっき膜の構造はアモルファスであるか微細な結晶の集合体であるかについて検討するために，この $\text{Au}-78.5 \text{ at}\% \text{Co}$ 合金めっき膜の断面を TEM で観察した．その結果を Fig. 7 に示す．基板の圧延板上の Ni-P アモルファス合金めっき膜と，その上に形成された電析 Au-Co 合金めっき膜が観察される．ストライク Au めっき膜は極めて薄いので観察することは出来ない．暗視野像では合金めっき膜は微細な結晶を示しており，また，電子線回折図形では高指数の回折リングも現れている．このこと

Fig. 5 XRD results with variation in Co content. The gold crystal diffraction peak shifts with increasing Co content.

Fig. 4 XRD results of Au-Co alloy deposits.

Fig. 6 Relationship between Co concentration and lattice constants of deposited Au-Co alloy films.

Fig. 7 TEM dark field image (a) and electron diffraction patterns (b) of Au-78.5 at%Co electrodeposit.

から、このめっき膜は極めて微細な結晶の集合体であると考えられる。さらに 94.0 at%Co では hcp 構造を持つ ϵ -Co の回折ピークが現れている。しかし、このときの ϵ -Co の結晶の c 軸の格子定数 (0.4089 nm) は JCPDS で示された値の 0.4061 nm よりも大きく、Au の格子定数 (0.4078 nm) との中間の値を示している。このことから、この ϵ -Co の結晶は Au を固溶しているものと考えられる。また、この組成のめっき膜は前述した Au の固溶体の回折ピークも、 α -Co の回折ピークも見られていない。94.0 at%Co 付近の組成のものは、Co 結晶中に Au が過飽和に固溶した微細な結晶の集合した組織であると考えられる。

以上の結果から、本実験の Au-Co 合金めっき膜の相図を Fig. 1 の熱平衡状態図に照合させて (B) に示した。その結果、電析法で得られる Au-Co 合金めっき膜の組織は、約 18 at%Co までは、Co を過飽和に固溶した Au の準安定相であり、Co 高濃度側では、Au と過飽和に固溶した ϵ -Co の集合体から出来ていると考えられる。また、その間約 18 at%Co 以上 94.0 at%Co 以下のものは Fig. 7 の TEM 像から判断して Au 固溶体と ϵ -Co とが共存した共晶型の組織を形成させていると考えられる。しかし、それらいずれの結晶も極めて微細で、特に Au-78.5 at%Co のものは回折ピークが極めて弱く、この組成のめっき膜の結晶が最も微細であると考えられる。

以上のように、電析法によって形成された Au-Co 合金めっき膜は熱安定な構造ではなく、Au も Co も準安定な過飽和固溶体の共晶組織であることが分かった。そこで、これらのめっき膜を 300°C で 1 時間熱し、XRD 測定した結果を Fig. 8 に示す。その結果、めっきのままで、高角度側にシフトしていた Au の (111) 回折ピークはいずれも JCPDS に示されている回折位置 ($2\theta = 38.2^\circ$) に一致すると共に、よりシャープとなり、結晶粒を成長させていることが分かる。このことから、Au の結晶中に過飽和に固溶していた Co の原子

Fig. 8 XRD results of Au-Co deposits annealed at 300°C for 1 hour.

は Au 結晶外に脱出し、Au は安定な結晶となり、より大きく成長したと考えられる。しかし、Co の高濃度側で見られる Co 結晶は熱処理前とほとんど変化せず、熱的に比較的安定であると考えられた。

4. 結 言

本研究により、電析法によって得られた Au-Co 合金電析膜の構造は次のようであることが分かった。

Au-Co 合金電析膜の組織は約 18 at%Co まで Au 中に Co を固溶して過飽和固溶体を形成し、94.0 at%以上の Co 合金めっき膜では ϵ -Co 中に Au を固溶した過飽和固溶体を形成する。そして、それらの間の組成ではそれらの過飽和固溶体の共晶組織である。また、それらの結晶は約 78.5 at%Co の時、最も微細な結晶の集合体となる。すなわち、Au-Co 電析合金めっき膜は約 950°C における相を急冷した組織であ

ると考えられた。

文 献

- 1) H. Gerisher: *Electrochem. Acta* **2**(1960) 50.
- 2) J. O'M. Bockris and Razmney: *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, (Plenum Publ. Corp., 1967) pp. 155.
- 3) J. O'M. Bockris: The Mechanism of Electrodeposition of Metals, *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 3 (1964) 224.
- 4) Rene Winand: *Electrochem. Acta* **39**(1994) 1091.
- 5) S. Haruyama: *Denkikagaku* **31**(1963) 478.
- 6) T. Watanabe: *Surf. Sci. Soc. Japan, 2nd Fundamental Seminar of Thin Film* (1999) 151-131.
- 7) T. Watanabe: *Materia Japan* **40**(2001) 871-878.
- 8) K. Aotani: *GOUKIN-MEKKI II*, (NIPPON PLATING ASSOCIATION, 2001) 65.
- 9) N. P. Fedot'ev, N. M. Ostroumova and P. M. Vyacheslavov: *Zhur. Priklad. Khim* **29**(1956) 489-492.
- 10) E. Raub and K. Bihmier: *Gmund* **11**(1937) 59-65.
- 11) B. D. Ostrow and F. I. Nobel: *Prod. Am. Electroplater's Soc.* (1960) pp. 68-73.
- 12) N. Igarashi and T. Watanabe: *J. Surf. Fin. Soc.* **51**(2000) 414.
- 13) Y. Shimizu and Y. Tanabe: *J. Surf. Fin. Soc.* **27**(1976) 20.
- 14) K. Inoue, T. Nakata, K. Shiokawa and T. Watanabe: *Collected Abstract of the 2001 Autumm Meeting of the Japan Institute of Metal*, pp. 417.