鉄基板上にヘテロエピタキシャル成長した 電析ニッケル膜の構造*

亀 井 一 人**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 8 (1988), pp. 743-748

Structure of Hetero-Epitaxial Nickel Film on Iron-Substrate by Electrodeposition

Kazuhito Kamei**

With special attention to the fine structure of Ni film and the structure of Ni/ α -Fe interface, the hetero-epitaxial growth of Ni electrodeposits on polycrystalline α -Fe has been studied mainly by transmission electron microscopy. Results obtained are: (1) Ni grows hetero-epitaxially even under such a high current density as 500 A/m² on a cleaned substrate surface. (2) The crystallographic orientation relationship between Ni deposits and the substrate α -Fe is almost the same as that of the Kurdjumov-Sachs relationship i.e. $(110)_{\alpha} // (111)_{\text{Ni}}$, $[1\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Ni}}$. (3) the Ni hetero-epitaxial film consists of columnar crystals which grow in the $\langle 110 \rangle$ direction and contains dislocations and stacking faults with high density. (4) These defects are introduced in order to decrease the elastic strain caused by the misfit between Ni and α -Fe at the interface, and the number of defects decreases with increasing film thickness.

(Received April 9, 1988)

Keywords: electrodeposition, hetero-epitaxy, nickel on iron, transmission electron microscopy, epitaxial growth, plating

I. 緒 言

金属の電析を結晶成長の観点から見ると、電析結晶の核形成および成長過程に最も大きな影響を与える因子はエピタキシーである⁽¹⁾⁻⁽³⁾。中でも特に重要なものはヘテロエピタキシー、すなわち異種の基板結晶と電析結晶との間の結晶学的な整合性の存在である。ヘテロエピタキシーが存在する場合、電析膜の結晶方位や形態は基板表面の結晶配向によって支配されると考えられ、その特性も基板の影響を強く受けることになる。金属の結晶電析におけるヘテロエピタキシーについては既に多くの報告があり、その発現条件や結晶方位関係が明らかにされているが、鉄基板上のヘテロエピタキシーに関するものは少なく⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、またエピタキシャル膜の微細構造についても金膜を除いてはあまり知られていない。

ニッケルの電析膜については、銅⁽⁷⁾⁻⁽¹³⁾、オーステナイト系ステンレス鋼⁽¹⁴⁾など面心立方晶基板の場合の報告が多いが、鉄など体心立方晶基板上での実験例は少なく、面心立方晶の場合と異なった様相が現れることが予想される。

筆者等は先に多結晶鉄基板である焼鈍した冷延鋼板の表面を清浄化することにより、その上に高電流密度で亜鉛をヘテロエピタキシャル成長させ、そのときに α 鉄と亜鉛の間に互いの最密面および最密原子列方向が平行になるBurgersの関係が成立することを示した⁽¹⁵⁾。そこで本研究では同様な方法で清浄化した多結晶鉄基板上でのNiのヘテロエピタキシーについて、結晶学的な側面からその詳細を検討することにした。

II. 実 験

本実験に用いたNi電解浴は、NiSO₄・6H₂Oを1.0×

** 住友金属工業株式会社研究開発本部未来技術研究所(Research & Development Division, Advanced Technology Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd., Amagasaki)

* 1988年4月日本金属学会習志野大会に発表

10^{-3} mol/m^3 , Na_2SO_4 を $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ 含み、希硫酸を加えることにより pH 2.0 に調整された硫酸浴である。ここで、 Na_2SO_4 は Ni^{2+} イオンの電気泳動を抑制するための支持電解質として加えた。基板には 0.05 wt% の C を含む厚さ 0.8 mm の焼鈍した冷延鋼板を用い、それを径 25 mm の円板に打ち抜き、幅 30 mm、長さ 150 mm、厚さ 0.4 mm の銅板に径 20 mm の部分を残して絶縁テープで固定し陰極とした。陽極には同じ大きさの Pt 板を同様に銅板に固定したものを用いた。基板の前処理として、まずシュウ酸、過酸化水素水混合溶液を用いた化学研磨により表面の凹凸を除去した後、脱脂のため 10 mass% NaOH 水溶液中で、 500 A/m^2 の電流密度で約 30 s アノード電解した。さらにめっき直前に 10% の HCl 水溶液に約 60 s 浸し、アノード電解で形成された不動態被膜を溶解させ、蒸留水で洗浄後基板表面を水滴で覆い表面の酸化を防ぎ、直ちにめっき浴に浸し電解を開始した。電解にはガルバノスタットを用い、 500 A/m^2 の電流密度で所定の通電量まで行った。電流密度を 500 A/m^2 に固定したのはこの値を越えると樹状晶が生じ易く、正常な電析が不可能なためである。通電量は 10^5 C/m^2 - 10^6 C/m^2 の範囲でデジタル式クーロンメータにより測定、制御し、通電終了後直ちに試料を水洗し大気中で乾燥した。

電析膜は、SEM (JSM-840) による形態および断面マイクロ組織の観察のほか TEM (H-700, JEM4000EX) によって被膜および被膜-基板界面構造を観察した。TEM 観察試料は、双ジェット研磨およびイオンミリングにより作製した。

III. 結 果

Fig.1 は Ni の析出形態の SEM 写真を示したものであ

Fig.1 SEM micrograph showing the hetero-epitaxial growth of Ni electrodeposits on the polycrystalline α -iron.

(a) Lower magnification. (b) Higher magnification.

る。低倍率写真(a)を見ると、モザイク状のコントラストが認められ、径 10-50 μm 程度の領域を単位として形態が変化している。拡大すると(b)のようにこれらのモザイクは、各領域ごとに被膜厚さ、形態が種々変化しているために形成されたものであることがわかり、基板の結晶粒の配向によって Ni の成長速度や析出形態が著しく影響されるものと推測できる。また、一つの領域内では Ni の結晶が配向析出しており、基板との間に結晶学的な整合性すなわちヘテロエピタキシーが存在することが考えられる。

Fig.2 は Ni 膜の断面組織を示す SEM 写真である。(a)の矢印で示したように被膜内部では境界を隔てて組織が領域 A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ C と変化しており Fig.1 の析出形態とよく対応している。領域内部には(b)に示したように層状もしくは柱状の微細組織が見られ、それらは一つの領域内では特定の方向に成長している。Fig.3 は Ni/ α -Fe 界面近傍の TEM 写真で、(a)に示したように界面に垂直な方向に径 10-100 nm 程度の Ni の柱状晶が発達している。(c)は(a)の制限視野電子線回折図形、(d)はその模式図で、基板の α -Fe のネット図形と 2 種の配向を有する fcc Ni の回折斑点が認められる。この 2 種の配向の結晶を γ_1 , γ_2 とする。(b)は 002 γ_1 の回折線を使って得られた暗視野像で、柱状晶の約半数が明るくなっており、それらが同じ結晶配向で成長していることがわかる。また界面には酸化被膜や合金層などが見当たらず、Ni と α -Fe は直接接合しており、析出形態から予想されたようにヘテロエピタキシーの存在が考えられる。Fig.4 は(d)の模式図をもとにして α と γ_1 , γ_2 との結晶方位関係をステレオ投影図上に示したもので、図中実線および破線の丸で囲んだ格子面が良好な対応を示す組み合わせである。すなわち、

$$(101)_\alpha \parallel (111)_{\gamma_1}, [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha \parallel [\bar{1}01]_{\gamma_1}$$

および,

$$(110)_\alpha // (1\bar{1}1)_{\gamma_2}, [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [\bar{1}01]_{\gamma_2}$$

なる結晶方位関係が存在し、 α -Fe 基板と Ni 被膜の間には Kurdjumov-Sachs の関係 (K-S 関係) に近い結晶方位関係があることが明らかになった。また柱状晶の軸方向のトレース解析から γ_1 , γ_2 とともに $\langle 110 \rangle$ 方向が平行になる可能性が高く、この方向が Ni の成長方向であると考えられる。Fig.5 は Fig.3 と同様に Ni 電析膜の界面構造を示したものでこの場合には柱状晶の成長方向が界面に対しかなり傾いているが、Fig.3 と同様に多くの柱状晶が同一の結晶配向を有し、 α -Fe 基板と Ni 被膜はやはり K-S の関係を満たしている。他のいくつかの視野で解析した結果いずれも K-S の関係が認められた。

Figs.3, 5 とともに柱状晶内部は複雑なコントラストを呈しており格子欠陥の存在が推測される。Fig.6 は Fig.5 の部分を異なる回折条件で観察した結果を示したもので、界面近傍の Ni 膜中には極めて高密度の転位が存在しているのがわかる。転位密度は界面の付近が最も大きく暗いコン

Fig.2 SEM micrograph showing the cross-sectional structure of Ni epitaxial film. (a) Lower magnification. (b) Higher magnification.

Fig.3 Cross section of the Ni/ α -Fe interface.

(a) Bright field image. (b) Dark field image using 022_{Ni} reflection. (c) Selected area electron diffraction pattern. (d) Schematic illustration of (c).

Fig.7 Columnar structure of Ni epitaxial film.

- (a) Bright field image. (b) Dark field image using 111_{γ} reflection.
 (c) Selected area electron diffraction pattern.
 (d) Schematic representation of (c).

Fig.8 Transvers cross-sections of columnar Ni deposits near the Ni/ α -Fe interface.

- (a) Dark field image using 002_{Ni} reflection.
 (b) Selected area electron diffraction pattern.

Fig.9 Transverse cross-sections of columnar Ni deposits near the surface.

像で、同一配向の径 10-100 nm の結晶が多数存在している。結晶内部では複雑なコントラストが観察され、断面組織から予想できたように界面近傍には高密度の転位が導入されている。一方表面近傍では Fig.9 に示したように著しく転位密度が減少している(矢印)。

IV. 考 察

本研究では 500 A/m² の電流密度で α -Fe と Ni の間にヘテロエピタキシーが生じることが示された。この値はこれまでに報告された電流値に比して大きい値であり、基板の清浄化によりヘテロエピタキシーの発現が容易になったことを示している。同様な効果は亜鉛めっきの場合にも認められており、ヘテロエピタキシーの発現が pH、電位、電流密度などの電気化学的なパラメータのみならず界面の清浄度にも強く影響されることがわかる。

Ni 被膜の基本的な構造は、ほぼ膜厚方向に発達した柱状晶である。電析膜にこのような柱状晶の成長が見られたことは蒸着膜の構造帯域モデル⁽¹⁶⁾とよく対応する。すなわち蒸着時に基板温度が低い場合には比較的広い析出速度範囲にわたって繊維状組織あるいは柱状晶が発達することが知られており、本研究結果のように室温近傍での電析により急速に結晶化を行った場合にも同様な柱状組織が発達したものと考えられる。また Ni 柱状晶の成長方向は $\langle 110 \rangle$ 、すなわち最密原子列方向であった。これは最密原子列方向が結晶成長がもっとも早いためであろう。

α -Fe と Ni の結晶方位関係を見るとそれぞれの最密面および最密原子列方向が平行になっており Kurdjumov-Sachs の関係に近い方位関係になっていることがわかった。基板 α -Fe の集合組織を調べると表面では (111) 面の配向が強いと考えられるので、一見界面で K-S 関係が成立するのは困難に思えるが、おそらく基板の電解脱脂、酸洗という前処理過程で表面に微細なファセッティングが生じ最密面である 110 面が露出する結果 K-S 関係が成立し

たのであろう。

柱状晶内部には高密度の転位が存在し、一部では積層欠陥も観察された。これらはおそらく界面でのミスフィットを緩和する過程で導入されたものと考えられ、被膜の構造を見ても界面近傍では高密度で存在するものの表面近傍ではほとんど見られない。このような転位、積層欠陥の存在は明らかに電析膜の微視的残留応力の主たる原因であろうし、また膜厚方向での転位密度の変化は巨視的残留応力にも寄与すると考えられる。

V. 結 論

多結晶鉄基板上での Ni の結晶電析挙動を Ni/ α -Fe 間のヘテロエピタキシーに着目して検討し以下の結果を得た。

(1) Ni は基板表面の清浄化により 500 A/m² という高い電流密度でも α -Fe 上に成長する。

(2) fcc Ni と α -Fe の結晶方位関係は

$$(110)_\alpha // (111)_{\text{Ni}}, [1\bar{1}1]_\alpha // [1\bar{1}0]_{\text{Ni}}$$

なる K-S の関係に近い。

(3) 結晶は柱状晶でその成長方向は $\langle 110 \rangle$ であり界面近傍では高密度の転位を含む。

(4) これらの格子欠陥は、界面でのミスフィット歪みを緩和する過程で導入されるものと考えられ、膜厚と共にその密度が減少する。

終わりに本研究にあたり終始ご指導、ご鞭撻頂いた住友金属工業(株)未来技術研究所 大森靖也博士に対し、深く感謝の意を表する。

文 献

- (1) R.Weil: Plating and Surf. Finishing, 69(1982), 46.
- (2) 清山哲郎, 伊藤 毅: DENKI KAGAKU, 42(1974), 206.
- (3) 渡辺 徹: 金属表面技術誌, 37(1986), 440.
- (4) A.Goswami: Trans. Faraday Soc., 54(1958), 821.
- (5) G.I.Firch: Trans. Faraday Soc., 32(1936), 852.
- (6) 田辺良美, 釜崎清治: 金属表面技術誌, 22(1971), 54.
- (7) A.Dziuve, F.K.Aleinikov and J.Matulis: Liet TSR Moksln Acad., B1(1970), 27.
- (8) A.G.Ives, J.W.Edington and G.P.Rothwell: Acta Electrochim., 15(1970), 1797.
- (9) Y.Ueda and T.Gokaku: Muroran Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku, 7(1972), 703.
- (10) S.K.Verma and H.Wilman: J. Phys. D: Appl. Phys., 4(1971), 191.
- (11) S.K.Verma and H.Wilman: J. Phys. D: Appl. Phys., 4(1971), 2051.
- (12) R.Weil, H.Feigenbaum and K.Raghunathan: Plat. & Surf. Fin., 64(1977), 52.
- (13) J.Choi and R.Weil: Plat. & Surf. Fin., 68(1981), 110.
- (14) B.Rivolta, L.P.Bicelli and G.Razzini: J. Phys. D: Appl. Phys., 8(1975), 2025.
- (15) K.Kamei and Y.Ohmori: J. Appl. Electrochem., 17(1987), 821.
- (16) J.A.Thornton: J. Vac. Sci. Technol., 12(1975), 830.