ワット浴より電析された Ni 膜の微細構造

渡辺 徹* 金山 孝範**†

*東京都立大学工学部工業化学科

**芝浦工業大学金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 2 (1994), pp. 132-137

Microstructure of Ni Film Electroplated from a Watts Bath

Tohru Watanabe* and Takanori Kanayama**

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Hachioji, Tokyo

**Metallurgical Engineering, Shibaura Institute of Technology, Minato-ku, Tokyo

The cross-sectional microstructure of the Ni film electroplated from a Watts type bath was observed by transmission electron microscopy in detail and the formation process of a layered structure which had been observed sometimes in the cross-section of the film was discussed. It was found that the layered structure is the alternate structure of large crystal layers and small crystal layers. The reason for the formation of the layered structure is related to the bubbles of hydrogen evolved at higher current density plating. Namely, when the evolved hydrogen bubbles rise along the cathode surface, a diffusion layer on the cathode surface is agitated by the bubbles, and then the Ni atoms are deposited and plating is carried out without existence of a diffusion layer. At this time, the large crystal layer is formed. But, after a short time, the diffusion layer is formed again and the deposition of atoms takes place through the diffusion layer. At this time the small crystal layer is formed. The formation of the layered structure observed in the cross-section of the Ni plating film results from alternate occurrence of this behavior in accordance with the chemical reaction change on the Ni plating.

The crystallographic relationship between the deposited Ni film and the Cu substrate is also discussed.

(Received March 23, 1993)

Keywords: electroplating, nickel, Watts bath, structure, crystal, layered structure, cross section

I. 緒 言

最も一般的に用いられている Ni めっき浴の一つにワット浴がある。このワット浴から析出するめっき膜の断面構造がしばしば層構造を呈することが報告されてきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、物性的にバラツキを引き起こすこのような層構造の形成原因についてはこれまであまりよく分かっていなかった。Nyung と Chon⁽¹⁾はめっき中のわずかな温度の変動によって膜中に有機物が混入するためであるといっている。しかし、その不純物の存在は確認しておらず、いまだ不明であった。そこで本研究では、めっき膜の構造を断面方向から透過電子顕微鏡によって直接観察し、膜中に形成される層構造の詳細と形成原因について検討した。

またこの実験ではめっき膜の微細構造をめっき膜の断面方向から透過電子顕微鏡によって観察⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾しているため、素地とめっき膜との界面の状態を直接観察することができる。そこで本研究では素地とめっき膜との結晶学的な整合状態⁽⁷⁾についても検討した。

II. 実験方法

用いためっき浴の組成は硫酸ニッケル($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.9 mol/L, 塩化ニッケル($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.1 mol/L, ホウ酸(H_3BO_3) 0.5 mol/L である。pH は硫酸によって 2 に調整した。めっき液量は 500 mL, めっき温度は $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ である。めっきは定電流密度法とし、その時の負荷変動は 0.05% 以下である。素地は純銅多結晶板を焼なまし、電解研磨によって表面を鏡面とし、その上にめっきを行った。陽極は白金板 (3 cm^2) である。電流密度を試料表面で均一にするために、めっきを行う面 ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) を残して縁部をエナメルで被覆した。めっきを行う際には液の攪拌は行わず静止浴で行った。本研究の重要なところは後にも述べるが、このように静止浴でめっきをしていることである⁽⁸⁾。めっき膜の断面の観察方法は、第 1 に試料を樹脂で埋込み、断面方向でエメリー紙、パフによって研磨し、王水によってエッチングした後、走査型電子顕微鏡によって観察した。第 2 にめっき膜を引張破断し、その破断面を走査型電子顕微鏡によって観察した。第 3 の方法はウルトラミクロトームによって素地にめっき膜が着いたままで断面方向で薄膜を作製し⁽⁵⁾⁽⁶⁾、透過型電子顕微鏡によって微細構造の観察を行った。用いた電子顕微鏡は JEM-2000FX で、め

† 現在：昭和アルミニウム(株)

き膜の元素分析は電子顕微鏡に装着したEDSによった。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. めっき膜の破断面構造⁽⁹⁾

Fig. 1(a)~(f)は一定の組成および一定温度のワット浴で電流密度だけを変化させて得ためっき膜の破断面構造である。このめっきではいずれの試料も電気量を75クーロン一定としているので、破断前はほぼ同一のめっき膜厚(18 μm)であった。この図からめっき膜の破断形態は電流密度によって大きく異なっていることが分かる。すなわち低電流密度でめっきしたものは延性破壊であるのに対して、電流密度の上昇に伴って脆性的な破壊となり、典型的な層構造をとっている。

2. めっき膜の断面のエメリーペーパーおよびバフ研磨による構造観察

Fig. 2はFig. 1の試料の内、(a), (d), および(f)の試料を樹脂で埋込み、エメリーペーパーおよびバフ研磨により鏡面とした後、王水によって腐食し、走査型電子顕微鏡によって断面構造を観察したものである。このFig. 2ではいずれの試料も

Ni めっき膜自身が高い耐食性を持つためにむしろ素地の銅の方が強く腐食されている。しかし、めっき膜の断面の構造も観察することができる。めっき厚はいずれの試料も電気量を一定としたためば18 μm である。電流密度が低い(100 A/m^2)ものの(a)は全く層構造を示さず、均一な断面構造となっている。電流密度が750 A/m^2 の(d)では素地に近い部分では比較的均一な構造であるが、表面に近い部分では層を形成している。さらに、電流密度が高い1500 A/m^2 のもの(f)は全体的に顕著な層構造を示している。

3. めっき膜の層構造

Fig. 3の写真はFig. 1(d) (Fig. 2(d))の試料をマイクロームによって断面方向で薄膜を作製し⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、透過電子顕微鏡で観察したものである。試料はマイクロームによる薄膜作製時のいくつかの欠陥(穴、ナイフマーク、ベンドコンターライン)が見られるものの、めっき膜の層構造および素地とめっき膜との界面部分の構造がよく表れている。

Fig. 3においてめっき膜の断面にいくつかの層が観察されるが、その一部を拡大したものがFig. 4である。この写真では粗大結晶層と微細結晶層が見られる。このことからFig. 1(d), (e),

Fig. 1 SEM images showing fractured surface of Ni films electro-deposited from Watts bath. Current density is different as follows: (a) 100 A/m^2 , (b) 250 A/m^2 , (c) 500 A/m^2 , (d) 750 A/m^2 , (e) 1000 A/m^2 , (f) 1500 A/m^2 .

Fig. 2 SEM images showing cross-section of Ni films electro-deposited from Watts bath. Current density is different as follows: (a) 100 A/m², (d) 750 A/m², (f) 1500 A/m².

(f) および Fig. 2(d), (f) さらに Fig. 3 で見られる層構造は Fig. 4 のような微細結晶層と粗大結晶層との周期構造であることが分かる。これらの層の結晶の状態を詳細に観察すると次のように見られる。微細結晶層の中の結晶粒径は約 15 nm 以下で、その大きさは比較的そろっている。ミクロトームによって電子顕微鏡観察用薄膜を作ったため、結晶が変形し、形が変化しているかも知れないが⁽⁶⁾、粒径のオーダーは変わっていないものとする。また、めっき膜の成長の方向を図中に矢印で示しているが、微結晶層から粗大結晶層への遷移は急激である。そして粗大結晶から微結晶の方へはそれほど急ではない。粗大結晶層の粒径は約 150~30 nm である。Fig. 3 では、これらの微結晶層および粗大結晶層の周期構造の間隔および厚さも定常なものではないことを示している。これらの各々の層の組成を電子顕微鏡に装着された EDS で定性分析したところ、いずれの場所も Ni 以外検出されなかった。そして層と層の境界には Nyung と Chon⁽¹⁾ のいっている不純物の偏析は見られなかった。

Fig. 3 Cross-sectional structure of the Ni film shown in Fig. 1(d), observed by a transmission electron microscope.

最も低い電流密度で電析した Fig. 1(a) (Fig. 2(a)) の試料の断面の透過電子顕微鏡写真を Fig. 5 に示す。この写真では層構造は全く見られず、膜厚全体は均一に見られる。これらの結晶をさらに拡大して観察したところ、成長方向に長くのび、その大きさは長手方向で 200~300 nm で、短軸方向で 30~80 nm であった。結晶が膜の成長方向に長くなっているが、これはめっきした時点でこのような形であったものか、またはミクロトームによる切削時に変形したためかは明らかではない。後者の可能性が高い⁽⁶⁾。

このように、同一のめっき浴において電流密度を高めるだけで層構造を形成する点について次のように考察する。これらの試料のめっき時間はいずれも電気を一定にしており、電流密度の低い時の Fig. 1(a) (100 A/m²) で 75 min, 高い時の Fig. 1(f) (1500 A/m²) で 5 min 間のめっきである。このように、低電流密度では 75 min 間の長いめっきを行っても何ら層構造は形成されないが、高電流密度でわずか 5 min 間のめっきで上述のような層構造が形成される。このことから層構造はめっき中の定電流電源装置の不安定に起因する電流密度の変化、めっき温度の変動等、めっき装置そのものの影響によるものではないことが分かる。そこで層形成の原因は高電流密度電析そのものにあると考える。すなわち、電流密度を高めることは Tarfel の関係から電析の過電圧を高めることであり、その結果水素過電圧を越え、水素ガスの発生がより多くなる。事実高い電流密度のめっきではガスの発生が見られた。めっき膜の層構造はこの水素発生に関係していると考えられる。すなわち、電析

Fig. 4 Enlarged micrographs of lamella structure shown in Fig. 3.

Fig. 5 Cross-sectional structure of the film deposited at 100 A/m^2 in current density, observed by a transmission electron microscope and diffraction patterns at each area. (b) Cu substrate, (c) interface, and (d) deposited Ni film.

において、定常なめっきが進行している時に素地の電極表面上に電気二重層や拡散層が形成され、これらの層を通して Ni イオンが供給されめっきが進行する。高過電圧ではこの拡散層の中の水素イオンの放電が起り、水素が発生し、電極表面に吸着する。それと同時に、めっき膜中にも吸蔵される。さらに水素の発生が多くなると、気泡となり、ある大きさとなった時、垂直に立てられた電極表面にそってめっき液の上部へ上昇する (Fig. 6)。この現象は、この実験でめっき浴を攪拌していない

ためである。この気泡の上昇は電極表面上の液の攪拌の効果があり、電極表面に形成した拡散層を攪乱(破壊)する可能性がある。その瞬間めっき浴の濃度の高い液(いわゆるバルクの液)が電極表面に接触することになる (Fig. 6(b))。その時めっきは突然拡散層のない状態で Ni イオンが供給され、めっきが行われる。この時形成する Ni の結晶は粗大化する。しかし、再び電極表面には拡散層等が形成され、水素ガスの発生を伴って Ni が析出しはじめると、形成される Ni の結晶は微細化する。このような水素の気泡の発生、離脱による拡散層の破壊および再生が繰返されると、そのたびに粗大結晶層と微結晶層が形成されることになる。したがって高電流密度のもの (Fig. 1(e), (f)) は水素発生が激しく、攪拌効果が頻繁であり、それだけ層構造は密になる。しかし中程度の電流密度のものはその頻度はそれほど多くなく、層の数も多くない。 (Fig. 1(d), Fig. 3)。そして低電流密度 (100 A/m^2) では水素の発生がなく定常なめっきが進行し、層構造は形成されない (Fig. 2(a), Fig. 5)。以上が高電流密度でめっきをした時に層構造を形成する原因と考える。

しかし、以上の説明では、拡散層を通して Ni 原子が供給されている時のめっき膜の結晶粒が微細となり、逆に拡散層のない状態でのめっきでは結晶が粗大化する理由については明らかでない。この点については次のように考える。Loebichir 等は⁽¹⁰⁾、非水溶媒を用いて 0°C 以下で Ni めっきをしたところ、Ni-H 系の非晶質のめっき膜が得られたと報告している。このことは、Ni めっき膜に水素が混入すると Ni の結晶が微細化し、多量に混入すると非晶質になることを示唆している。すなわち、Ni めっき膜への水素の混入は Ni の結晶を微細化する効果のあることを意味している。このことから、本実験での結晶粒の微細化は、拡散層中の水素イオンの放電によって発生する水素が Ni めっき膜中に混入し、Ni の結晶を微細化したと考え

る。この微細化の現象はめっき膜の非晶質化の現象⁽¹¹⁾に通じるもので、Ni と水素との親和力が Ni と Ni との親和力よりも高く、Ni の結晶の成長の活性点に水素が吸着し、Ni の結晶成長を抑え、それによって Ni の核生成をよぎなくさせる効果なのである。水素が多量に吸着し、核発生が極めて頻繁になると、最終的にめっき膜は非晶質となる⁽¹¹⁾。この考えは、光沢めっきで、光沢剤がめっき表面に吸着して結晶粒の成長を阻害し、結晶を微細化する考えと同じである。また、逆に水素の発生のないめっきでは Ni は容易に結晶を粗大化させることができる。以上が水素の吸蔵による Ni 結晶の微細化の機構である。

また発生している水素の気泡の大きさはせいぜい 1 mm 程である (Fig. 6)。したがって 1 個の気泡が基板にそって上昇する時、その泡による攪拌領域(拡散層を破壊する領域)は Fig. 6(a)に示した d の幅の領域で、約 1 mm 幅の縦長の領域であり、その部分のみがそれまでと異なった粗大結晶粒の構造となると考える。しかし試料全体では多くの気泡が各所で発生し、それらが基板表面上の攪拌層を攪乱しながら上昇する。したがって、層はめっき表面のあらゆる領域で形成される。すなわち、層構造は必ずしもめっき表面で均一でかつ一定の厚さで形成されるものではなく、約 1 mm 幅の縦長のものがめっき表面に数多く積み重なったものである。

以上のような層構造の形成の機構を証拠付ける実験として、液を攪拌しないめっきで、層を形成するような高電流密度を用いて、液を攪拌してめっきを行った。攪拌はスターラーによる比較的速い回転で行った。できためっき膜は、層を形成せず、Fig. 5 と同様な比較的粗大でかつ均一な大きさの結晶からなる膜構造となった。これは、この条件でも水素ガスの発生および泡の生成はあるが、攪拌による液の流れで水素ガスの泡が小さい内に(電極表面にそって上昇する前に)電極表面からその泡をはぎとると同時に、電極表面上に拡散層を形成させないか、また極めて薄くさせて、電極表面に常時パルクのめっき液を接触させた状態でめっきを行ったためであろう。

また水素発生のない低電流密度でめっきしたものは、Fig. 5 に示すように比較的粗大な結晶粒が均一に積層している。このことから結晶の微細化、および層構造の形成は水素が原因で

Fig. 6 Schematic view of hydrogen bubbles rising along the cathode surface. Electric double layer and diffusion layer disappear behind passed hydrogen bubbles. (a) View of surface side. (b) Side view.

Fig. 7 Enlarged micrograph (a) and schematic view (b) of lamella structure shown in Fig. 1(f).

あると考えることができる。

低電流密度でめっきしたものは Fig. 1(a)に示すように延性を示し、高電流密度でめっきして層構造を持つものは脆性破壊を示している。これは低電流密度でめっきした比較的粗大な結晶粒のものは塑性変形が可能であるが、水素を混入させて約 15 nm 以下の微細な結晶から成る層は塑性変形性が低く、粒界破壊となり、脆性となったと考える。そのために膜全体が硬く、脆性的な性質を示したものと考える。この層構造の破断面の拡大写真とその模式図を Fig. 7(a), (b)に示す。延性の部分と脆性の部分との周期構造になっていることが分かる。

4. Ni めっき膜の素地 Cu との整合状態

次に、Fig. 3 の写真の内、素地とめっき膜の界面部分を拡大した写真を Fig. 8(a)に示す。また、各所における電子線回折図形を(b)~(e)に示す。明視野像(a)では界面付近で Ni の結晶粒径が大きくなっているのが分かる。これは初期層と呼ばれ⁽¹²⁾、めっきの初期で、電極表面上にまだ拡散層が完全には形成されていない時に形成されるめっき層で、Ni の結晶が粗大化したものである。それらの結晶はベンドコンターラインが界面にほぼ垂直方向に見られ、大きく歪められていることが分かる。その歪模様が素地とめっき膜に連続して見られ、素地結晶とめっき膜の結晶とはなんらかの整合を持っていることを示唆している。この歪の模様はめっき膜の方で 1 μm 以上の厚さまで見られる。

この素地とめっき膜との界面における電子線回折図形を Fig. 9(a)に示す。そしてその解析した図形をキーマイアグラムとして(b)に示した。この時の制限視野絞りの直径は約 1 μm であった。キーマイアグラム(b)の詳細な説明はここでは省略するが、この図形から Cu の[110]晶帯(1)と、Ni の2つの[211]晶帯(2)と(3)が解析され、それらはわずかな角度はあるもののほぼ整合していることが分かる。このわずかな整合のずれは Cu と Ni との格子定数の違い(ミスフィット)に起因するもので、ここでは整合歪となっている。それらの整合歪は回折図形中の回折斑点の伸びとなって現れている。このように素地 Cu と Ni めっき膜との間の結晶学的な整合を見ることができ、さらにこの回折図形からは結晶方位を異にする[211]晶帯の Ni 結晶同志も互いに整合していることが分かる。このよう

Fig. 8 Enlarged micrograph (a) of Fig. 3 at an interface area, and diffraction patterns (b)~(e) at each area in (a).

Fig. 9 Electron diffraction pattern of Fig. 7(c) and key-diagram of it.

に Fig. 8 および Fig. 9 から素地とめっき膜との整合、さらに析出した Ni 同志の整合も観察することができる。しかし、この写真から正確な整合関係について論ずることは危険である。なぜならこれら薄膜試料はマイクロトームによって切削されているために、塑性変形しているからである。これまでめっき膜と素地金属との結晶学的な整合関係については膜面方向で素地とめっき膜とが着いたままで同時に透過電顕で観察し解析してきた⁽¹³⁾。しかし、本実験ではその整合性について断面方向からも確認したことになる。

N. 結 論

ワット浴より析出する Ni めっき膜の構造について透過電子顕微鏡を用いて詳細に検討した。その結果次の結論を得た。

(1) ワット浴を用いて浴を攪拌しないで Ni めっきを行うと、電流密度の低い時は比較的粗大な Ni 結晶の集合体としての均一なめっき膜となる。そして電流密度の増加に伴い、めっき膜は層構造をとるようになる。この層構造はめっき液を攪拌すると形成されない。

(2) 層の形態は、微細な結晶から成る層と、粗大な結晶から成る層とが周期的に形成されたものである。

(3) 層構造の形成は、高電流密度のめっきによる水素ガスの発生に原因があると考えられる。すなわち、素地表面上にそって水素ガスの泡が上昇するとき、素地表面上に形成されていた拡散層が攪拌される。拡散層を通して Ni イオンが供給される時のめっきの状態と、拡散層のない状態でのめっきでは、Ni の結晶の大きさが異なるためである。拡散層を通じためっきではめっき膜中に水素を吸蔵し、Ni の結晶を微細化させ、逆に拡散層のない状態でのめっきでは Ni の結晶は粗大化する。

(4) めっき膜と素地との界面の断面方向からの透過電子顕微鏡観察から、Ni の結晶は素地の Cu の結晶と結晶学的に整合していることが確認された。

本研究に当たり、めっき膜の断面の透過電顕観察用薄膜を作製していただいた日本電子㈱の白井良二氏に深謝いたします。

文 献

- (1) Dong Nyung Lee and Gil Chon Yo: Plating and Surface Finishing, **68**(1981), 47.
- (2) W. E. Pegram: Electroplating and Metal Finishing, **61**(1974), 18; M. Ratzker, D. S. Lashmore and K. W. Pratt: Plating and Surface Finishing, Sept., (1986), 74; E. M. Lery: Plating, **56**(1969), 903.
- (3) 金山孝範, 渡辺 徹: 金属表面技術協会第76回学術講演大会要旨集, (1987), 200.
- (4) 渡辺 徹: 表面技術, **40**(1989), 1355.
- (5) 酒井俊男: 電子顕微鏡, **12**(1977), 137; 機能性非晶質めっき専門部会第21回例会テキスト, 表面技術協会, (1991), 1.
- (6) 渡辺 徹: 新井一喜: 表面技術協会, 機能性非晶質めっき専門部会第21回例会テキスト, (1991), 21.
- (7) 渡辺 徹: 金属表面技術, **37**(1985), 440.
- (8) 渡辺 徹: 表面技術, **41**(1990), 652.
- (9) 渡辺 徹: 表面技術, **40**(1989), 280.
- (10) O. Loebichir, T. Muramaki and Ch. J. Raub: INC. fallmeeting 1028 (5-10, 1980).
- (11) 渡辺 徹: 表面技術, **40**(1989), 315.
- (12) 渡辺 徹: 表面技術, **41**(1990), 652.
- (13) 渡辺 徹, 田辺良美: **25**(1974), 36.