電析 Ni-Sn 合金めっき膜に現れる準安定相†

渡辺 徹 廣瀬 毅††
新井 一喜††† 近沢 正敏

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. 63, No. 4 (1999), pp. 496-501

Metastable Phases Formed in Ni-Sn Electroplated Alloy Film

Tohru Watanabe, Takeshi Hirose††,
Kazuyoshi Arai††† and Masatoshi Chikazawa

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University,
Hachioji 192-0397

We often encounter with cases in which an amorphous or a phases which is not described in a thermal equilibrium diagram appears in an electroplated alloy film and also X-ray diffraction peaks which are not maintained in JCPDS appear in the X-ray diffraction pattern. All of these are due to the existence of the metastable phase in the plated film. In this paper by investigating the transformation process of two kinds of metastable phases which appear in an electroplated Ni-Sn alloy film as a thermal equilibrium phase by heat treatment, the crystallographic structures of these metastable phases were characterized.

(Received September 25, 1998; In Final Form January 6, 1999)

Keywords: metastable phase, nickel-tin, electroplate, amorphous, thermal equilibrium diagram, plated film, transformation, crystallographic structure, alloy, transmission electron microscope; TEM

I. 緒 言

めっき膜の全ての物性(物理的性質, 化学的性質, 機械的性質)はめっき膜の結晶学的構造に由来する。それで, めっき膜の物性を制御するためには, めっき膜の構造を制御しなければならない。めっき膜の結晶学的構造を詳細に検討する事は極めて重要である。ところが, めっき膜のX線回折を行うと, しばしばJCPDSカードや, 熱平衡状態図には記されていない構造の結晶が現われたり, また解析が困難な回折ピークが現われ, 研究者を悩ませてきた。これらの結晶は, 熱力学的に準安定な相なのである⁽¹⁾。合金めっきの研究におけるこのような準安定相についてはこれまであまり詳細に検討されてきたとはいえない。Fig. 1はNi-Sn 2元合金の熱平衡状態図(a)⁽²⁾⁽³⁾と, 前報⁽⁴⁾で報告した電析法によって得られたNi-Sn 合金めっき膜の相図(b)である。前報のこの図で示すように, めっき膜では熱平衡状態図に記されている β

Fig. 1 Thermal equilibrium diagram of Ni-Sn binary alloy (a) and phase diagram formed by the electroplating method (b).

† 1993年3月日本金属学会第112回講演大会において発表

†† 東京都立大学学生, 現在(株)日立製作所 (Undergraduate Student, Tokyo Metropolitan University, Present address: Hitachi, Ltd.)

††† 東京都立大学大学院生, 現在: トーソー(株) (Graduate Student, Tokyo Metropolitan University, Present address: Toso co.)

Table 1 Bath composition and plating conditions for Ni-Sn alloy electroplating.

Bath composition		Plating conditions
NiCl ₂ ·2H ₂ O	0.15 mol/L	Temperature : 333±0.5 pH : 8.1
SnCl ₂ ·2H ₂ O		
K ₄ P ₂ O ₇	0.45 mol/L	Current density : 0.5 A/m ² Agitation : no Anode : Pt plate Substrate : Cu plate
Glycine	0.15 mol/L	

相と γ 相が形成される組成範囲でそれらが形成されずに、準安定相 (M_1 ; metastable の頭文字 M をとった) が現われ⁽⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾, さらに約 85 at%Sn 付近にこれまでに報告されていなかった準安定相 (M_2) が現われる事が分かった⁽⁴⁾. 本研究ではこれらの相を熱処理する事によってその相変化の様子を検討し, これらの準安定相のキャラクタリゼーションをしたものである. この 50 at%Sn 組成付近に現われる準安定相 (M_1) についてはこれまでも多くの研究報告がある⁽⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾. 本研究でもこの M_1 相の熱処理による構造変化について検討したが, 本研究では特に準安定相 (M_2) について詳細に検討した.

II. 実験方法

Ni-Sn 合金めっき浴は前報で用いたものと同様に Table 1 に示す複本らが開発した浴⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾を用いた. また, めっき膜の組成を変化させるために, めっき浴中の塩化ニッケルと塩化すずの組成を変化させて, 種々の組成の Ni-Sn 合金めっき膜を得た. 但し, いずれの浴も金属塩の全濃度は一定 (0.15 mol/L) である. 錯化剤としてピロリン酸とグリシンを用いた. pH 調整は KOH または HCl を添加し, 8.1 で行った. 素地として純銅の圧延多結晶板を焼鈍して用いた. またこの銅板は電解研磨により, 表面加工層を除去し, 鏡面を得て用いた. 電析は何れも 0.5 A/m² の定電流密度で行った. めっき時間は何れも 30 min である. この条件では電流効率が 100% のときにめっき膜の厚さは約 66 μ m になる⁽⁴⁾. すなわち, めっき速度は約 37 nm/s である. 前報で, 高 Ni 側のめっきでは電流効率は約 85% 程度まで低下するが, その他ではほぼ 100% であることを報告した. めっき膜の組成分析は, ICP (高周波誘導結合プラズマ) 発光分光分析によった. X 線回折 (理学製, RAD-C) のターゲットは Cu を使い, 表面形態の観察には SEM (JSM-6100) を用いた. めっき膜の熱処理は赤外線加熱炉を用い, 窒素フロー雰囲気中で加熱速度は 20 K/s とし, 所定の温度に加熱し, 所定の時間保持し, 空冷する方法をとった.

III. 実験結果および考察

1. 準安定相 (M_1) の熱処理による構造変化

(1) 熱分析

Fig. 1 で, 組成が 41.0 at%Sn の組成のめっき膜①と,

Fig. 2 DTA curves of Ni-Sn plated films with 41.0 at%Sn ① and 50.3 at%Sn ②.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of as deposited film with 41.0 at%Sn (a) and aged film at 773 K (b).

50.3 at%Sn のめっき膜②の熱処理による構造変化について検討した. この両者のめっき膜はいずれも準安定相 (M_1) の構造を持つが, 熱平衡状態では前者が γ 相 (Ni_3Sn_2) のみ, 後者が γ 相と δ 相 (Ni_3Sn_4) の 2 相共存を示す組成である. これらの試料を熱分析したところ Fig. 2 のようになった. 全体的に右上がりの曲線になっているが, これは測定時のバックグラウンドによるものである. 41.0 at%Sn のめっき膜①は 773 K まで特徴的な発熱ピークはなく, 50.3 at%Sn のめっき膜②では約 643 K 付近に特徴的な発熱ピークを示している.

(2) X 線回折

Fig. 3 に 41.0 at%Sn のめっき膜①のめっきのままのものと, 773 K で熱処理したものを X 線回折した結果を示す. めっきのままのものは準安定相 (M_1) の回折ピークが見られ, その他に 47.5° 付近に「?」で示した小さな回折ピークが現われている. この M_1 相はこれまでも多くの研究があり⁽⁵⁾⁽¹⁷⁾, それらによるとこの相は NiSn 相で, NiAs 型の六方晶である. そしてその組成比はほぼ 50 : 50 で, Ni または Sn の固溶量を変化させるといわれている⁽⁵⁾⁽¹⁴⁾. また, 「?」で示したピークの詳細は現在不明であるが, M_1 相の規則構

造に関係した禁制線である可能性も考えている⁽⁴⁾。773 K の熱処理をしたものは熱平衡状態図(Fig. 1(a))に示した γ 相のピークが現われており、その他「？」で示したピークは消失している。以上の事は、熱処理によって M_1 相から γ 相に大きな発熱を伴わずに変態をしたことをあらわしている。この変態を Dutta は粒界拡散であると述べている⁽⁵⁾が、 M_1 相と γ 相がともに六方晶のNiAs型構造であり、さらに格子定数が、 M_1 相のものは $a=0.415$ nm, $c=0.510$ nmであり、また γ 相のものは $a=0.407$ nm, $c=0.515$ nmと極めて近い。そのため、熱処理によって原子の拡散を伴わない無拡散変態(格子変態)によって構造変化したと考えることもできる。

一方、50.3 at%Sn のめっき膜②のめっきのままのもの、そして熱分析(Fig. 2(b))曲線の発熱開始温度の623 K、発熱直後の663 K、そしてより高温の773 Kで熱処理したもののX線回折図形をFig. 4に示す。めっきしたままのものは M_1 相の回折ピークが見られ、さらに47.5°に前報やFig. 3でも現われた「？」で示したピークが現われている。このめっき膜を623 Kで熱処理をすると M_1 と？で示したピークが弱くなり、 γ 相と δ 相のピークが現われ、さらに熱分析(Fig. 2(b))で発熱を示した663 Kの熱処理を行うと、 γ 相および δ 相の回折ピークが急に強くなっている。さらに773 Kの熱処理でもそれまでと同様に γ 相と δ 相の2相構造となっている。？'や？"で示した回折ピークが現われているが、これについては現在明らかではない。以上の実験から、比較的低温の熱処理によって M_1 相が γ 相に変化するが、DTA 曲線の発熱は γ 相から δ 相の核生成成長反応によるものであると考えられる。このように熱処理後の膜構造は γ 相

と δ 相の2相共存となり、熱平衡状態図(Fig. 1(a))に示されているものと一致している。

以上、組成が異なる準安定相(M_1)も、熱処理によってそれぞれ熱平衡状態図(Fig. 1(a))に示されている構造となった。

(3) SEM 観察

41.0 at%Sn のめっき膜の熱処理による構造変化の過程を走査型電子顕微鏡によって観察した。その写真がFig. 5である。これらの写真ではめっき膜にクラックが見られるが、これはめっき膜の破断面を観察するためにめっき膜が素地の銅に着いたままで引張破断をし、その破断面をSEM観察したものである⁽²²⁾。(a)は熱処理前、(b)は773 Kで熱処理しためっき膜の破断面である。破断した面はしばしばめっき膜のマクロ構造を反映するが、この写真ではいずれも構造的には均質で脆性的な破壊となっている。熱処理前のめっき膜の表面は比較的平滑であるのに対して、熱処理後はわずかに表面の凹凸がある。しかし次に示すものくらべてこれらは熱処理前と後で大きな違いはないといえる。

Fig. 6は50.3 at%Sn のめっき膜の熱処理前(a)、および623 K(b)、663 K(c)、773 K(d)で熱処理しためっき膜の破断面である。熱処理前の試料の表面は平滑であり、破断面も均質である。Fig. 2で発熱開始温度の623 Kで熱処理したものの(b)は表面および破断面に白い粒状のものが分離して現われている。発熱ピーク直後での663 Kで熱処理したもの(c)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of as deposited film with 50.3 at%Sn (a) and aged film at 623 K (b), 663 K (c) and 723 K (d).

Fig. 5 SEM images of the as-plated film with 41.0 at%Sn (a) and aged film at 723 K (b).

Fig. 6 SEM images of the as-plated film with 50.3 at%Sn (a) and the aged film at 643 K (b), 663 K (c) and 723 K (d).

は白い粒状の結晶が粗大化し、さらに 773 K で熱処理したもの(d)はその結晶が膜表面を覆っている。Fig. 4 および粒状結晶部分、およびマトリックス部分の EDS による組成分析の結果から、この粒状の結晶は δ 相であることが分かった。

以上のように熱処理温度が低い時には準安定相 M_1 が γ 相に変態し、 δ 相の結晶化温度で δ 相が核生成を伴って相分離し、成長するといえる。

(4) 準安定相(M_2)の熱処理による構造変化

Fig. 7 に Sn 濃度の比較的高い 5 種類の Ni-Sn 合金めっき膜の X 線回折図形を示す。この回折図形によると、80.2 at%Sn と 87.1 at%Sn の膜に $2\theta=28.6^\circ, 40.8^\circ, 46.7^\circ$ の位置に M_2 で示したこれまでに報告されたことのない回折ピークが現われている。この未知の回折ピークの同定のために 87.1 at%Sn の膜を熱処理し、回折ピークの変化を観察した (Fig. 8)。熱処理条件は窒素ガスフローの雰囲気中で、373 K (100°C) に所定時間加熱し、冷却のたびに X 線回折を行った。回折図形は熱処理時間の経過とともに未知の回折ピークの強度を低下させ、360 min でほとんど消滅し、逆に Sn および δ 相のピーク強度を増加させた。また、この強度変化をグラフにしたものが Fig. 9 (a), (b), (c) である。(a) は 3 本の未知の回折ピークの熱処理時間の経過に伴う強度変化で、(b) は Sn の回折ピークと未知のピーク ($2\theta=28.6^\circ$) の変化の様子であり、さらに (c) は δ 相と未知の回折ピーク (2θ

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the as-electroplated Ni-Sn alloy film with 61.8 at%Sn (a), 75.1 at%Sn (b), 80.2 at%Sn (c), 87.1 at%Sn (d) and 91.7 at%Sn (e).

$=28.6^\circ$)の強度変化である。これらの図から、未知のピークの強度の低下に従って、Sn および δ 相のピークとも同様な形で上昇している。以上の結果から、これら未知のピークは一つの結晶からなり、熱的に準安定な相である可能性が高い。それで、この結晶を正方晶と仮定し、Hull-Davey チャートから、各ピークに対応する面指数を Table 2 のように決定した。得られた各面間隔と面指数から Marquardt 法により最適化し、格子定数を計算した。ここで d_{obs} は面間隔

Fig. 8 Change in X-ray diffraction pattern of the Ni-87.1 at%Sn alloy plated film with aging time at 373 K. (a) as-plated, (b) for 80 min, (c) for 160 min (d) for 240 min, (e) for 360 min.

の実測値, d_{cal} は計算値である. 表に示すように実測値と計算値は極めて良い一致を見, 表中に示す格子定数を計算することができた. すなわち, この M_2 相は正方晶であり, その格子定数は $a=b=0.623$ nm, $c=0.577$ nm であることが分かった. また, この結晶はめっきの過程で形成されたが, 熱処理によって Sn の結晶と δ 相に別れ, 熱平衡状態図に示す平衡状態となった. この準安定相の格子定数 a または b の値 ($a=b=0.623$ nm) は, 正方晶の Sn の c の格子定数の 2 倍 (2×0.31815 nm = 0.63630 nm) に近く, さらに M_2 の c の格子定数の値 ($c=0.577$ nm) は Sn の a または b の格子定数の値 ($a=b=0.58314$ nm) に近いことから, M_2 は Sn の結晶中に Ni を固溶させた形で別の結晶構造をとり, それが熱処理によって Ni 原子を放出しながら Sn の結晶となり, 放出された Ni は δ 相に吸収され, δ 相を成長させると考えることもできる.

IV. めっき法における準安定相の形成の考察

以上のようにめっき法によって形成されるめっき膜の構造は, 熱平衡状態のものとは異なり, 過飽和固溶体やアモルファス, そして準安定結晶を形成させることがある⁽¹⁾⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾. しかし, これら準安定相はいずれも熱処理を行うと熱平衡状態に示された結晶に変化する. このめっきにおける準安定相の形成は次のように考えられる.

めっきは水溶液中での電気化学反応および化学反応による金属固体の形成である. そのため, 析出する個々の原子は析出時に標準還元電位⁽²⁷⁾として 1 V 前後あり, さらに条件によって余分に電圧(過電圧)をかけなければ析出しない. このエネルギーが還元析出した原子(アドアトム)の持つエネルギーであり, そのエネルギーがどのように消費されて固体が形成されるかが大きな問題である⁽²⁸⁾. この点についてはあまり良く分かっていないが, 固体形成と熱エネルギーとしてま

Fig. 9 Change in X-ray diffraction peak intensity of M_2 phase in Ni-87.1 at%Sn alloy film by aging time at 373 K (a), peak intensity change of Sn crystal and M_2 phase (b) and peak intensity change of δ phase and M_2 phase (c).

Table 2 Observed and calculated lattice spaces and lattice parameters of the M_2 phase.

hkl	$d_{\text{obs}}(\text{nm})$	$d_{\text{cal}}(\text{nm})$	lattice parameter
200	0.3115	0.3114	$a=b=0.623$ nm $c=0.577$ nm Tetragonal
220	0.2205	0.2202	
202	0.2114	0.2116	
301	0.1944	0.1953	
222	0.1757	0.1750	

わりの水または水で冷やされた基板金属に伝導して冷却される. このようにして次々と析出する原子は固体形成と冷却効果によって自由エネルギーのヒエラルキーによって準安定相を形成させるものは準安定相を形成させる⁽²⁵⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾のではないだろうか. また, 準安定相を形成させない固体であった

り、安定相への活性化エネルギーが得られる場合は安定相になる。すなわち、めっき膜の表面では高温状態の固体形成が行われ、それが急冷効果によって準安定結晶やアモルファスを形成させると考える。前報⁽²⁾で報告した Ni 結晶への Sn の過飽和固溶体⁽⁴⁾の形成についても、析出した原子そのものは高いエネルギーを持っているため、Ni 原子と Sn 原子が混合して固溶体を形成させる。しかしその固溶体が、冷やされている基板金属によって過冷却されて常温に至り、過飽和固溶体が形成されたものとする。本研究では安定相である β 相や γ 相は形成されずに準安定な M_1 相を形成させた。これもめっきの時点で、安定相への活性化エネルギーが得られず、自由エネルギーのヒエラルキーでこの準安定相 (M_1) を形成させたものとする⁽²⁵⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。準安定相 (M_2) も同様である。それで、これらの結晶を熱処理すると、安定相への活性化エネルギーを得て安定相に至るのである。

以上のことから、めっき膜は金属材料そのものであるが、過冷却された準安定構造をとることがある固体形成法と言える。

V. 結 言

電析 Ni-Sn 合金めっき膜に現われる準安定相について検討した。その結果、これまでに知られていた約 50 at%Sn の組成位置に現われる準安定相の他に、約 80~90 at%Sn 組成付近に新たな準安定相が形成されることが明らかとなった。その準安定相の結晶構造は正方晶であり、格子定数は $a=b=0.623$ nm, $c=0.577$ nm であることが分かった。またこれらの準安定相を熱処理すると、熱平衡状態図に一致する構造となることも明らかとなった。これによって、めっき膜は金属そのものであり、金属組織学的に議論できるといえる。

文 献

- (1) 渡辺 徹：機能性非晶質めっき専門部会例会テキスト「非晶質めっき」, No. 26, 表面技術協会, (1992), 1.
- (2) P. Nash and A. Nash: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **6**(1985), 350.
- (3) T. B. Massalski: ASM International, "Binary Alloy Phase Diagrams", Vol. 3, (1990), p. 2863.
- (4) 渡辺 徹, 新井一喜, 廣瀬 毅, 近沢正敏：日本金属学会誌, **63**(1999), 489.
- (5) P. K. Dutta and M. Clarke: Trans. Institute of Metal Finishing, **46**(1968), 20.
- (6) M. Clarke and P. K. Dutta: J. Phys. D: Appl. Phys., **4**(1971), 1652.
- (7) B. E. Wynne, J. W. Edington and G. P. Rothwell: Metallurgical Transactions, **3**(1972), 301.
- (8) G. C. Wilson: Transactions of the Institute of Metal Finishing, **63**(1999), 109.
- (9) R. Schubert: J. Electrochem. Soc., **125**(1973), 1215.
- (10) 田辺良美, 清水保雄：金属表面技術, **26**(1975), 406.
- (11) J. B. Bennet and H. G. Tompkins: J. Electrochem. Soc., **123**(1976), 999.
- (12) 田村隆之, 細川邦典：金属表面技術, **28**(1977), 564.
- (13) J. A. Augis and J. E. Bennet: J. Electrochem. Soc., **125**(1978), 330.
- (14) C. C. Lo: J. Appl. Phys., **51**(1980), 2007.
- (15) 榎本英彦, 藤原 裕, 伊崎昌伸, 尾野博三：金属表面技術, **33**(1982), 369.
- (16) 伊崎昌伸, 榎本英彦, 小見 崇：金属表面技術, **38**(1987), 189.
- (17) H. Yamashita, T. Yamamura and K. Yoshimoto: DENKI KAGAKU, **62**(1994), 48.
- (18) 榎本英彦, 中川 融：金属表面技術, **27**(1976), 569.
- (19) 榎本英彦, 藤原 裕, 石川正己：金属表面技術, **32**(1981), 23.
- (20) 榎本英彦, 藤原 裕：金属表面技術, **32**(1981), 555.
- (21) 榎本英彦, 石川正己, 藤原 裕：金属表面技術, **33**(1982), 332.
- (22) 渡辺 徹：科学と工業, **70**(2)(1996), 71.
- (23) 渡辺 徹, 清水保雄：鐵と鋼, **76**(1997), 1597.
- (24) 渡辺 徹：表面技術, **41**(1990), 652.
- (25) 増本 健, 渡辺 徹共編著：アモルファスめっき法とその応用, 日刊工業新聞社, (1990), 145.
- (26) T. Watanabe: Current Topics in Amorphous Materials, Physics & Technology, North-Holland, (1992), p. 137.
- (27) 表面技術便覧, 表面技術協会編, 日刊工業新聞社, (1998), p. 1798.
- (28) O. Girin: J. Electronic Materials, **24**(1995), 947.
- (29) 新宮秀夫, 石原慶一：日本金属学会会報, **25**(1987), 16.
- (30) 新宮秀夫：日本金属学会会報, **26**(1987), 692.