水および5種類の有機溶媒から電析された コバルトめっき膜の構造^{*1}

須崎 明^{*2} 渡辺 徹

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. 64, No. 10 (2000), pp. 869-877
© 2000 The Japan Institute of Metals

Structure of Cobalt Film Electrodeposited from Water and Five Organic Solvents

Akira Suzaki^{*2} and Tohru Watanabe

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

In this investigation, the crystallographic structure of electrodeposited Co film obtained from aqueous bath and five kinds of organic solvent (ethanol, formamide, N-methyl formamide, N,N-dimethyl formamide, and dimethyl sulfoxide) bath were studied in detail. The results indicated that in organic solvent bath, the current efficiency was relatively high, and the deposited film was formed as an aggregation of Co crystals with hcp structure at low current density. The surface morphology of the deposited Co film was smooth. In contrast, the current efficiency became small; the Co crystals were refined so that the amorphous-like structure was formed under high current density. The surface morphology of deposited Co film was undulated. The reason of refinement of Co crystals was due to the contamination of solvent molecules or of decomposed solvent molecules in the deposited film, and the change of surface morphology was due to the adsorption of solvent molecules on the surface of deposited film.

However, in aqueous bath, the Co crystals were not refined, and the amorphous-like structure was not formed although the current efficiency was changed with the change of current density. In this case, crystals with fcc structure were detected in the deposited film.

(Received February 28, 2000; Accepted August 16, 2000)

Keywords: electrodeposition, cobalt, non-aqueous solvent, crystal, structure, organic solvent, morphology, plating, orientation

1. はじめに

現在行われているめっき技術のほとんどは水溶液浴を用いている。一方で、有機溶媒でのめっきでは水溶液でめっきできない $\text{Al}^{1-5)}$ や $\text{Mo}^{6)}$ がめっき可能となったり、また $\text{Si}^{7)}$ や希土類金属⁸⁻¹⁰⁾をめっきで析出させる研究などがかなり以前からある。また、有機溶媒でのめっきは溶媒中に H^+ は基本的には存在しておらず、水素の発生のないめっきと考えられ、ある意味では理想的な溶媒と考えることもできる。そこで、著者らは前報¹¹⁾で水の他に10種類の有機溶媒をめっき用溶媒として用いた時に、Fe, Ni, Coの3種類の金属の電析の可能性と、得られためっき膜の構造について系統的に検討し、報告した。

本論文は、種々の有機溶媒、およびめっき条件で析出するCoめっき膜の構造やその形態について詳細に検討したものである。溶媒は、前報¹¹⁾で検討した溶媒の中で、Coの電析が可能であった水を含む6種類を用いた。本研究でCoを取

り上げたのは、Coは723 K(450°C)に同素変態点を持ち、この温度以下で最密六方構造(hcp)であり、それ以上の温度では面心立方構造(fcc)に変態するが、それがめっき条件によってはめっき膜中へ水素が混入し、常温でfcc構造を形成させることがあり^{11,12)}、めっき膜の構造に対する水素の影響を敏感に知ることができるからである。

これまでに有機溶媒によるCoのめっきについては馬場らがN,N-ジホルムアミドを用いて10種類の金属の析出について比較しながら論じ、また膜構造については樹枝状析出について述べているに過ぎない¹³⁾。

2. 実験方法

本実験で用いた溶媒は、Table 1に示した水と5種類の有機溶媒である。これらは、プロトン性両性、プロトン性塩基性、非プロトン性塩基性に分けることができる。非プロトン性中性の溶媒(アセトン、酢酸エチル)についても検討した¹¹⁾が、良いめっき膜が得られなかったので、ここでは割愛した。溶媒は蒸留水以外はいずれも市販された特級試薬を用い、それをモレキュラーシーブ(ナカライテスク製、4A)を用いて脱水した。しかし、いずれも完全には脱水することはできなかったため、その残留水についてもTable 1に示し

^{*1} 1993年3月表面技術協会第87回講演大会で発表

^{*2} 東京都立大学大学院生、現在：日立製作所(Graduate Student, Tokyo Metropolitan University, Present address: Hitachi Ltd.)

Table 1 Solvents for Co electroplating.

Cassification of solvent	Solvent	Symbol	Relative permittivity	Water content
Protic & amphoteric	Water	(A) H ₂ O	78.5	—
	Ethanol	(B) EtOH	24.55	0.10%
Protic & basic	Formamide	(C) FA	111	600 ppm
	N-methyl formamide	(D) N-MFA	182.4	150 ppm
Aprotic & basic	N, N-dimethyl formamide	(E) DMF	36.7	500 ppm
	Dimethyl sulfoxide	(F) DMSO	48.9	0.10%

た．溶質(金属塩)としてシリカゲルで乾燥した無水の CoCl₂ を溶媒に溶解した．浴濃度は 100 mol/m³，液量は 2×10⁻⁴ m³ とした．これらの浴の略称も Table 1 に示した．いずれのめっき液にも CoCl₂ 以外は添加しなかった．これは添加剤から何らかの元素がめっき膜中に混入するのを防ぐため，その溶媒における Co 本来の構造や形態を調べるためである．

素地には多結晶圧延銅板を用いたが，前処理として，真空焼なまし(約 1×10⁻³ Pa の真空中で 873 K(600°C)で 1 h 加熱後，炉中冷却)をすることによって結晶歪みをとって用いた．素地はめっき面積を一定にするために，被めっき面(20 mm×10 mm)以外をセメダイン株式会社製バスコークを用いて被覆した．めっきをする面は電解研磨(リン酸：水=1：2)によって圧延による表面変質層を除去するとともに，鏡面とした．陽極は白金板(20 mm×2 mm×2 mm)を用いた．めっきは定電流法で行い，電解時の総電気量を 18°C 一定とした．

めっき用電解槽はパイレックスガラス製で，電極と温度計を固定し，ふたをするとともに，めっき液中に乾燥 N₂ ガスを注入し，バブリングして溶媒中の溶存酸素を除去した．さらにこの電解槽をドライボックスに入れ，そのドライボックスにも乾燥 N₂ ガスを導入し，めっき中に水や酸素が有機溶媒に混入するのを防いだ．めっき温度は 298 K(25°C)±1.5 K である．めっき終了後，めっき膜はエチルアルコールで洗浄し，N₂ ガスを吹き付けて乾燥させた．

めっき膜の表面および破断面を SEM により観察した．SEM 観察時は，素地にめっき膜がついた状態で，素地を 180 度折り曲げることによってめっき膜にあえてクラックを入れ，その破断面と表面を同時に観察した．結晶構造の解析には X 線回折法(Co-K α 線，Fe フィルター)を用いた．また光電子スペクトル(XPS)を用いて，膜中の Co や S などの化学結合状態も検討した．この測定の際は，いずれの試料も XPS 内で，5 min 間のアルゴンエッチングの後に測定し，めっき膜の内部の原子の状態を測定した．

3. 実験結果

Fig. 1(A)～(F)は，それぞれ H₂O, EtOH, FA, N-MFA, DMF, DMSO 浴から析出した Co 電析膜の X 線回折図形(a)と，膜の表面および破断面の SEM 像(b)である．それぞれ

電流密度を変化させてある．また，X 線回折図形と SEM 像とは矢印で対応させてある．X 線回折図形は，素地 Cu からの回折ピークが回折図形の解析時に繁雑になるので，あえて消去してある．

X 線回折図形(Fig. 1(a))から分かることは，H₂O 浴を除くすべての有機溶媒浴から得られる電析 Co 膜は hcp 構造をとっていることである．しかし，H₂O 浴では全電流密度にわたって fcc 構造の結晶の存在を示す回折ピークが現れている．

Fig. 2 にそれぞれの浴における Co めっきの電流効率を電流密度に対して示した．電流効率については，Co が 2 価から析出したものとし，析出重量から計算した．電流効率は何れの浴においても低電流密度において高く，電流密度の上昇とともに低下している．また，極端に低い電流密度で電流効率が低下するものもある．最も高い電流効率を示す電流密度は浴によって異なるが，いずれも 70 A/m² 以下である．

さらに Fig. 3 は Fig. 1 の X 線回折ピークの半価幅から Sherrer 式で計算した結晶粒径を示した．結晶粒径は hcp 構造を示すものは{100}ピークから，また fcc 構造を示すものは{111}ピークから計算した．また，一部 hcp{101}のピークからも計算した．

Fig. 1 の SEM 像(b)では，例えば H₂O 浴から析出したものは低電流密度側で膜厚が厚く，高電流密度のものは薄くなっている．また，EtOH 浴からのものも低電流密度のものは約 4 μ m 程度の膜厚であるが，高電流密度のものは薄くなっている．以上のような膜厚変化は，いずれの浴から得られたものも，Fig. 2 で示した高い電流効率のものは厚く，低電流効率のものは薄くなっている．また，一般的に表面の形態は高電流効率のもの(膜厚の厚いもの)は平滑であるが，電流効率の低いもの(膜厚が薄いもの)は凹凸が激しくなるか，箔片状となっている．

めっき膜を構成する Co の結晶は，H₂O 浴からのものは前述(Fig. 3)したように，hcp 構造の結晶と fcc 構造の結晶の両者が現れており，hcp 結晶が大きいと fcc の結晶が小さくなる傾向を示している．しかし，100 A/m² 以上の電流密度ではどの電流密度でもばらつきはあるものの，ほぼ 25 nm 程度で一定である．その他の浴から得られるものは，ほとんどの場合電流効率の低下とともに，結晶粒径は低下し，非晶質状となっている．

4. 考 察

4.1 結晶粒の微細化

一般に過電圧が高いめっき条件(即ち，原子の析出速度が速い条件)では結晶が微細化し，低過電圧では結晶は粗大化するといわれている¹⁴⁻¹⁷⁾(この理論をここでは「過電圧理論」と呼ぶ)．しかし，Fig. 2 に示すように，H₂O 浴から得ためっき膜は，電流密度が高くなっても結晶は微細化せず，ほぼ 25 nm の一定値である．このような実験結果はしばしば見られ，いわゆる「過電圧理論」と実際の実験結果との間に矛盾があった¹⁸⁻²⁶⁾．しかし，本研究で有機溶媒から析出しためっき膜では，高電流密度になるに従って結晶は微細化し，

Fig. 1 X-ray diffraction patterns (a) and SEM images (b) of Co film electroplated from various solvents.
 (A) X-ray diffraction patterns (a) and SEM images (b) of Co film electroplated from H₂O bath.
 (B) X-ray diffraction patterns (a) and SEM images (b) of Co film electroplated from EtOH bath.

これまでの「過電圧理論」に一致しているように見える。この有機溶媒での結晶の微細化の原因については、電流密度の上昇とともに電流効率が低下していることに関係しているのではないだろうか。即ち、電流効率の低下は、溶媒分子の分解を意味し、それらの分解生成物がめっき膜へ混入し、それによって結晶が微細化したのではないだろうか。

この考え方は、これまで著者が述べてきた「めっき膜の構造はめっき膜を構成する元素の種類とその量の比(組成)によってほぼ決まる」という理論¹⁹⁻²²⁾による。例えば、Ni-P^{23,24)}, Ni-S²⁵⁾, Ni-B²⁶⁾合金めっき膜では、いずれも P, S, B の混入量の増加とともに結晶が微細化し、その結晶粒径はそれらの原子の混入量によって決まっている。この理論はこのように多くの実験結果に極めて良く符合する²³⁻²⁶⁾。本研究でも、電流効率の低下は、分解生成物の生成量の増加、そしてそれらの膜中への混入と結晶の微細化と考えることができる。これらの混入量が多い時、それだけ結晶は微細化すると考える。この点については後述する。

溶媒分子の電解中の分解について検討するために、サイク

リックボルタモグラムを測定した。Fig. 4 は 10² mol/m³ の CoCl₂ を溶解させた水(a)および FA 浴(b)における電流-電位曲線である。いずれも Co および Cu の還元電位を見ることができ、特定の電位で溶媒の分解が起こっているとは考えられず、逆にどの電位でも多かれ少なかれ分解が起こっていると考えられる。他の溶媒についても測定したが、いずれもこのような電流電位曲線であった。

4.2 めっき膜中の混入物

4.2.1 H₂O 浴

H₂O 浴で得られためっき膜だけに、常温では不安定で、高温で安定な fcc 構造の結晶が現れている^{11,12)}。この fcc 構造の結晶の形成原因については、めっき膜中に水素が混入し、それが hcp 構造の{001}面に固溶し、その面間隔を広げ、fcc の{111}面に近くなり、その結果として結晶は fcc 構造となるといわれている¹²⁾。本研究の場合も、H⁺ が多く存在する H₂O 浴において fcc 構造が現れている。これは水中の H⁺ の還元によって水素が生成し、膜中に混入したため

Fig. 1 (C) X-ray diffraction patterns (a) and SEM images (b) of Co film electroplated from FA bath. (D) X-ray diffraction patterns (a) and SEM images (b) of Co film electroplated from N-MFA bath.

であろう。そして、電流効率の高い(水素の発生量の少ない)電流密度めっきのめっき膜では fcc の結晶は小さく、電流効率の低い時に fcc 結晶は大きくなっている。しかし、有機溶媒浴から得られためっき膜では、hcp 結晶の面間隔の変化(hcp{001} ピークの低角度側へのシフト)はあるが、 60.6° に現れるはずの fcc{200}面のピークが現れていない。このことから、有機溶媒浴から得られる Co めっき膜には水素の混入の可能性も否定できないが、それが少ないか、あったとしてもそれがめっき膜の構造に影響を与えなかったと考える。

4.2.2 DMSO 浴

前述の結晶粒の微細化の考察から、めっき膜中には何らかの化学種が混入している可能性があった。そこで例えば、DMSO 浴から得られためっき膜中の混入物について XPS によって検討した。

Fig. 5 は DMSO 浴において電流密度を変化させて得られためっき膜中の S(硫黄)原子についての XPS の測定結果である。この実験では、電流密度を変化させているが、いずれのめっき膜も表面が比較的平滑なめっき膜である。これらの試料を XPS 装置に入れ、5 min 間アルゴンエッチングを行った後に測定した。そのため、この S 原子はめっき膜の内

部に存在していたもので、表面吸着物ではない。ピークは電析電流密度が 15 A/m^2 から 37.5 A/m^2 に上昇するに従って高くなっている。この傾向は、この範囲での電流効率の低下の傾向に対応しており、高電流密度で電流効率の低いものは分解生成物がより多く生成し、それらがめっき膜中により多く混入したためであると考えられる。この結果は、前述の結晶の微細化の考察を支持している。また、電流密度がより高い 50 A/m^2 では、ピーク強度が低下している。これはめっき膜の表面に凹凸ができ始め、光電子の生成効率が減少したためと考える。

また、この S 原子のピーク位置は、溶媒の DMSO の $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$ 中の S 原子のエネルギー位置から高エネルギー側にシフトしている。これは溶媒分子が還元された $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ という分子中の S 原子のエネルギー位置²⁷⁾と一致した。さらに、この分子と溶媒分子中の S 原子の結合エネルギーとの中間の値にもショルダーが観察される。これは S 分子(S-S 結合)の結合エネルギーの値(164.0 eV)²⁸⁾とほぼ一致した。従って、めっき膜中には $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ と S 分子とが混入していると言える。

この試料中に含まれる S 原子の状態についてさらに検討

Fig. 1 (E) X-ray diffraction patterns (a) and SEM images (b) of Co film electroplated from DMF bath.
(F) X-ray diffraction patterns (a) and SEM images (b) of Co film electroplated from DMSO bath.

Fig. 2 Relationship between current density and current efficiency on Co electroplating in various organic solvents.

Fig. 3 Relationship between current density and Co crystal size in film electroplated from various organic solvents.

Fig. 4 Cyclic voltammogram of $10^2 \text{ mol/m}^3 \text{ CoCl}_2$ aqueous (a) and FA solution (b).

Fig. 5 XPS spectrum of sulfur in Co film electroplated from DMSO bath.

するために、めっき膜を 873 K (600°C) で 1 h 真空加熱処理を行い、S の結合状態について検討した。その結果はここには示さないが、ピーク強度が低下するとともに、高エネルギー側へシフトした。このことは、めっき膜の熱処理によって、膜中に混入していた S 原子の量が減少するとともに、S 原子はめっきのままのものよりも酸化されていることを意味している。この時のピーク位置は、S 分子の結合エネルギー²⁹⁾と一致した。このことから、膜中に混入していた分子は熱処理によって酸化され、多くは膜外へ放出され、膜中

Fig. 6 XPS spectrum of Co in Co film electroplated from (A) H₂O bath, (C) FA bath and (F) DMSO bath.

に残った S は S 分子として遊離していると考えられる。この熱処理をしためっき膜中の Co の結晶は粗大化していた。

さらに、Fig. 1(F) のように、めっき膜を X 線回折したり、電子線回折をすると、しばしば Co のピークのほかに、「？」で示したピークが見られる。これは Co が、酸化されたり、前述の S と結合して膜中に存在している可能性もある。そこで、XPS によって Co の結合エネルギーを測定した (Fig. 6(F))。この図から、Co のピークは H₂O 浴から得られた (A) のピーク位置と同様で、全くシフトしておらず、いずれの元素とも結合することなく、金属状態 (780.4 eV)³⁰⁾ で膜を形成していることが確認される。また、XPS 測

SEM Image

X-ray Image of Nitrogen by WDS

Fig. 7 SEM image of Co film electroplated from FA bath (a) and nitrogen distribution image in the film (b).

定の前にアルゴンエッチングを行わない試料では、Coは酸化していた。これはめっき膜は金属として析出するが、保存時に表面層のみが酸化されたためと考える。

4.2.3 FA浴

FA浴から得られためっき膜中のN(窒素)の存在について、SEMに装着したWDSによって面分布を測定した(Fig. 7)。(a)はSEM像であり、(b)はNの面分布である。両者は同じ場所を撮影している。めっき膜は曲げ変形によってあえて割れを生じさせている。N原子はめっき膜の部分に集中して存在し、割れて素地Cuが露出した部分では余り存在していない。この写真から、めっき膜中にはNが混入していることが確認される。このFA浴から得られためっき膜のCoのケミカルシフトについて検討した。その結果がFig. 6(C)である。この実験でもピークは金属Coのエネルギー位置³⁰⁾に対応し、CoはCo以外の何らの原子とも結合していないことを示している。従って、めっき膜中のNは分子状または、分解生成物として混入していると言える。

4.3 分解生成物と結晶粒径

以上、ここではDMSOおよびFAの二つの浴から析出しためっき膜に混入したものについて検討してきたが、本研究で用いた他の有機溶媒の浴から得られるめっき膜も、溶媒の

Fig. 8 Crystal size of Co electroplated at 70% in current efficiency from various organic solvents, and separated molecule of organic solvent and its molecular weight (number).

副生成物の形か分子状のSやNの形でめっき膜中に混入し、Coとは化学結合していないと考えられる。

ここで、Fig. 8にFig. 2で電流効率が約70%の時の結晶粒の大きさを、溶媒の種類に対して棒グラフで示し、その溶媒からめっき膜中に混入すると考えられる分解生成物と、それらの分子量を示した(括弧内)。このグラフから「分解生成物の分子量が小さい溶媒では、結晶は大きい、分子量が大きい溶媒でのめっき膜の結晶は小さくなる」といった、極めて興味ある関係が得られる。このことは、めっき膜に混入する化学種の量によって結晶粒径は制御されるが、混入する化学種の分子量によっても制御されるといった法則性があるようである。即ち、これら溶媒の分解生成物はめっき膜中に混入し、Coの結晶粒界に存在(粒界偏析)する。そして、混入量が多ければ多いほど、また分子量が大きいもののほど結晶粒界は多くなり、それによって結晶は微細化すると考えることができる。

4.4 めっき膜の表面形態

これまで、めっき膜の表面凹凸は、めっき膜を構成する結晶の粒径を反映していると考えられがちであった。その考えが極めて危険な考えであることが、著者らの研究で明らかになってきている^{18,31)}。前述したように、Fig. 3(A)では結晶粒径は多少の変化はあるが、ほぼ25 nmで前後している。この結晶の大きさはFig. 1(A)で示した表面凹凸とは全く関係ない。さらに、他のめっき浴から得られたものも、Fig. 1(b)の表面凹凸とFig. 3に示した結晶粒径とは全く関係がない。

光沢剤などの添加剤を全く含んでいない水溶液から電析される純金属のめっき膜の表面形態の制御機構については別報^{32,33)}で詳細に検討し、報告している。それによると、めっき膜の表面形態は電流密度(過電圧)、浴中のアニオン種、めっき温度、攪拌、によって変化する。本研究でも、電流密度によって大きく変化している。これらのめっき条件の内、電流密度の影響については次のように考察する。電析における放電は、電析の初期には陰極表面で均一に起こるが、一旦めっき膜に突起部が形成されると、その部分へ放電が集中し、

その部分にのみ原子が析出する。そのような突起部の形成が多くなり、また大きくなることにより、表面凹凸が形成されると考察された。そのような凹凸の形成は高電流密度では、放電する場所を多くしなければならぬために、細かい凹凸を多くし、全体的には平滑なめっき膜になる。しかし、低電流密度では放電する場所が少なくすむためにひとつひとつの凸部は大きくなり、凹凸の激しいめっき膜となる。また、アニオン種の影響については、液中でのアニオンの易動度に関係すると考察された。本研究ではアニオン(Cl^-)の影響もさることながら、溶媒自身や、その分解生成物がめっき膜表面へ吸着することに関係していると考えられる。特に Fig. 1(C), (D), (F) で示した FA 浴、N-MFA 浴および DMSO 浴からのものは電流密度が高くなると、初期の電析による薄い連続膜の上に丸い気泡状の突起が多数生成している。このような表面形態になる原因として Cui ら³⁴⁾は、DMF の加水分解によって生じた不純物が、析出物中に存在するためであるとしている。彼らは、電極表面での不純物の吸着と還元によって、通常の析出過程を妨害し、その結果析出物の表面が粗くなるとしている。また、めっき膜の形態が溶存酸素によって受ける影響についても検討しているが、本研究で用いたいずれの浴にも彼らが述べるほどの水分は含まれていない。また、彼らは析出物の表面形態について述べているだけで、結晶構造については触れていない。著者等はこのような表面形態の変化について次のように考察する。

高電流密度側のめっきでも、初期には連続膜となって平板状に成長するが、そのうち、形成されためっき膜の表面に吸着性や分子量が大きいために粘性の高い化学種が全面的に吸着して被い、それらの吸着層の一部弱いところで高過電圧による放電と、それに伴う原子の析出が集中し、気泡状突起の形成と成長となる。放電がその凸部に集中することは樹枝状結晶の成長機構に似ているが、それが樹枝状にならないのは、気泡状突起の表面にもやはり粘性の高い化学種がある程度吸着するためであろう。本実験では、この粘性の高い吸着物質は高電流密度電析時に形成される分解生成物であると考えられる。

4.5 結晶の配向と結晶の形

以上述べてきたように、いずれのめっき膜も微細な結晶の集合体である。その結晶粒径は EtOH 浴からのもので最大 50 nm であり、そのほかの浴からのものは、すべてそれより小さい。これらの結晶の配向性と形は Fig. 1 の X 線回折図形のピークの強度比から、一般的には Willson³⁵⁾の式によって計算される。ここではその詳細については示さないが、FA 浴からのものは{002}ピークが強く、この方向に配向をしているほかは、すべて{100}の回折ピークが極めて強く、この方向に配向していることが分かる。

また、Fig. 3 に DMF および DMSO 浴から析出しためっき膜の結晶粒径を配向方向の{100}ピークと、配向方向ではない{101}ピークから計算した値も示した。低電流密度側で得られたものは、それらは約 2 倍も異なる。これはこれらの結晶が楕円形をしていることを表し、その楕円形の長軸(<100>方向)をめっき膜の表面に対して垂直に立てていることを示している。

5. 結 論

以上、めっき浴をプロトン性両性、プロトン性塩基性、非プロトン性塩基性溶媒に分けて Co の電析を試み、そのめっきの状態や、めっき膜の表面形態、および結晶学的構造について検討した。その結果次ようにまとめることができる。

(1) めっき膜の構造は、有機溶媒の分類(プロトン性や、非プロトン性など)で系統性はなく、極端な低電流密度では電流効率が下がることもあるが、一般的に低電流密度では電流効率は高く、高電流密度では低くなる。これは電解中に溶媒が分解し、電流密度の上昇とともに分解量が多くなることを意味する。

(2) 分解生成物は、めっき膜の表面に吸着し、めっき膜の表面形態に影響をおよぼす。

(3) 分解生成物はめっき膜中に混入するが、低電流密度では混入量は少なく、高電流密度で多くなる。

(4) めっき膜中には溶媒の分解生成物や、N や S などの分子の形で混入する。しかし、それらはめっき膜の熱処理によって分解し、膜外へ脱出する場合もある。

(5) 溶媒の分解生成物や N や S 分子などは、めっき膜を構成する Co の結晶粒界に偏在し、Co の結晶を微細化する。また、結晶の微細化は分解生成物の混入量によっても変化するが、その分子量にも関係し、分子量の大きいものの方が結晶の微細化効果は高い。

(6) 本研究で用いた有機溶媒からはめっき膜中への水素の混入は少ないか、または混入したとしてもそれが膜構造に影響を与えない。

(7) Co 結晶の配向性は FA 浴では{002}配向であるが、その他の浴では{100}配向である。

文 献

- 1) T. Yoshimura and S. Noguchi: J. Metal Finishing Society of Japan, **18**(1967), 333-339.
- 2) S. Yoshio, H. Nakamura, S. Ugamura, H. Noguchi and M. Nagamatsu: **49**(1981), 794-780.
- 3) T. Hisano, T. Terazawa, I. Takeuchi, S. Inohara and H. Ikeda: Bulletin of the Chemical Society of Japan, **44**(1971), 599-603.
- 4) S. Yoshio: J. Metal Finishing Society of Japan, **37**(1986), 367-373.
- 5) S. Biallazor and A. Lisowska-Oleksiak: J. Appl. Electrochem. Soc., **20**(1990), 590-595.
- 6) Y. Tsuru, T. Takagi and S. Kobayashi: J. Metal Finishing Society of Japan, **46**(1995), 1130-1132.
- 7) O. Yamamoto and Y. Takeda: J. Metal Finishing Society of Japan, **37**(1986), 362-366.
- 8) N. Usuzaka, H. Yamaguchi and T. Watanabe: Mater. Sci. Eng., **99**(1988), 105-108.
- 9) Y. Sato: J. Surface Finishing Society of Japan, **46**(1995), 1094-1099.
- 10) Y. Matsuda, T. Fujii, N. Yoshimoto, A. Morita and M. Yoshiga: J. Surface Finishing Society of Japan, **43**(1992), 37-40.
- 11) A. Suzuki and T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals, to be submitted.
- 12) S. Nakahara and S. Mahajan: J. Electrochem. Soc., **127**(1980), 283-288.
- 13) N. Baba, Y. Takeuchi and S. Morisaki: J. Metal Finishing Society of Japan, **22**(1971), 175-180.
- 14) T. Seiyama and S. Ito: DENKI KAGAKU, **42**(1974), 206-212.
- 15) I. Ohno: J. Metal Finishing Society of Japan, **39**(1988), 149-

- 155.
- 16) I. Ohno and S. Haruyama: J. Japan Institute of Metals, **30**(1991), 735-742.
- 17) T. Yamashita: *Conspectus of Surface Modification Technique*, Association for study of Material Technology, Edited by Editing Committee of Conspectus of Surface Modification Technique, Bikousha Co., (1993), pp. 38-45.
- 18) T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan, **40**(1989), 375-380.
- 19) T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan, **40**(1989), 1221-1228.
- 20) T. Watanabe: Proceedings of 85th annual meeting of Surface Finishing of Japan, (1992), 224-234.
- 21) T. Watanabe: Metals seminar, Thermodynamics of fabrication of materials, Japan Institute of Metals, (1995), pp. 33-48.
- 22) K. Masumoto and T. Watanabe: *Amorphous plating and application*, Nikkann Koygou Shinnbunsha, (1990), 145-389.
- 23) T. Watanabe and T. Kanayama: J. Surface Finishing Society of Japan, **40**(1989), 425-430.
- 24) A. Narita and T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan, **42**(1991), 559-563.
- 25) M. Onoda, T. Tsuchiya, K. Ogawa and T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan, **41**(1990), 388-391.
- 26) M. Onoda, K. Shimizu, Y. Tateishi and T. Watanabe: The Institute of Metal Finishing, **77**(1999), 44-48.
- 27) A. D. Baker and D. Betteridge: New Chemical series 59, *Photoelectron spectroscopy, fundamental and applications*, Gendai-kagakudoujin, (1975), 1164-124.
- 28) J. Chastain and R. C. King Jr: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., (1992), pp. 60.
- 29) J. Chastain and R. C. King Jr: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., (1992), pp. 82.
- 30) N. Fukumuro and M. Chikazawa and T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan, **47**(1991), 461-462.
- 31) T. Watanabe: Text book of Fine Plating, No. 53, Surface society of Japan, (1999), 1-30.
- 32) T. Watanabe and S. Minami: J. Japan Inst. Metals, **64**(2000), 67-76.
- 33) T. Watanabe, Y. Kitagawa, I. Mizushima, T. Takasaka and N. Igarashi: J. Japan Inst. Metals, to be submitted.
- 34) C. Q. Cui, S. P. Jiang and A. C. C. Tseung: J. Electrochem. Soc., **139**(1992), 1535-1544.
- 35) K. S. Willson and J. A. Rogers: Tech. Proc. Amerrcan Electroplaters society, **51**(1964), 92-95.