コバルト電析膜の残留歪みに及ぼす DC, PC および PR 電解条件の影響

矢野 正明^{a,*}, 津留 豊^b

^a 久留米工業高等専門学校 材料システム工学科 (〒 830-8555 福岡県久留米市小森野 1-1-1)

^b 九州工業大学シニアアカデミー (〒 804-0015 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

Effect of Direct Current, Pulsed Current and Periodic Reverse Current Electrolysis Conditions on the Internal Strain in Cobalt Deposit

Masaaki YANO^{a,*} and Yutaka TSURU^b

^a Department of Materials System Engineering, National Institute of Technology, Kurume College (1-1-1, Komorino, Kurume-shi, Fukuoka 830-8555)

^b Senior Academy, Kyushu Institute of Technology(1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-0015)

Using a plating solution containing $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaCl and H_3BO_3 , direct current electrolysis (DC), pulsed current electrolysis (PC), and periodic reverse current electrolysis (PR) were used for cobalt deposition. DC increased in the range of -0.1 A/dm^2 to -10 A/dm^2 . The minimum internal strain was 62×10^6 under -2.0 A/dm^2 . For PC, the internal strain was 62×10^6 to 84×10^6 . For PR, the internal strain was 26×10^6 to 29×10^6 , which was less than that of either DC or PC. It changed cyclically from tensile strain during deposition to relaxation during anodic dissolution of cobalt deposits. The surface morphology was investigated using scanning electron microscopy. Fine grain surfaces were observed in DC and PC. For PR, the surface morphology influenced the poorly defined hexagonal Co crystal. The X-ray diffraction pattern of the cobalt deposits can be obtained under both DC and PC. Both fcc {110} and hcp {11·0} structural planes were investigated during deposition. Especially, the fcc was formed originally. Then the fcc transformed drastically into the hcp. These grains spontaneously relaxed desorption of hydrogen with cobalt produced by the hydrogenated deposits. However, using PR, the hcp was different {10·0}, {10·1}, and {10·3} planes.

Keywords : Cobalt, Internal Strain, DC, PC, PR

1. 緒 言

コバルト電析に際して、浴 pH は膜の結晶構造に大きな影響を及ぼす。例えば、pH 1.6 の浴から得られた膜は準安定な面心立方構造 (fcc) を、一方 pH 5.7 の浴からは六方稠密構造 (hcp) をとる。この原因として、浴 pH 1.6 での構造にはコバルト水素化物の形成が、そして浴 pH 5.7 での構造には、コロイド状コバルト水酸化物の共析が関連すると考えられている^{1)~3)}。

ところで、水素発生を伴うめっきの場合その残留応力が、(1)水素化物の形成とその崩壊、(2)めっき膜への水素吸収とその脱離、(3)コロイド状水酸化物の形成とその共析、などの影響を受けて大きく変化する。とくに、水素発生を伴うクロム、パラジウム、ニッケルめっきにおいて、(1)および(2)の水素の影響が大きく現れる^{4)~9)}。例えば、不安定な水素化物を形成するクロムめっきでは引張応力が生じ^{4)~6)}、安定な水素化物を形成するパラジウムめっきでは圧縮応力が生じる⁷⁾⁸⁾。また、コバルトと同じ鉄族のニッケルめっきに際して、浴中鉄イオン、亜鉛イオンおよびクロムイオンなどの水酸化物を形成しやすい不純物イオンは、電極近傍 pH の上昇に伴い溶

解度の小さなコロイド状水酸化物を形成し、大きな引張応力の原因となる⁹⁾。

とくに、pH 1.6 の酸性硫酸コバルト塩浴から得られた膜は、水素発生とともに水素化物の不安定な面心立方構造 (fcc) を形成し、その後安定な六方稠密構造 (hcp) へと変化すると考えられている³⁾。

本研究では、pH 1.6 の浴において、直流 (DC)、矩形波電流 (PC)、周期的反転電流 (PR) などの電解条件が、コバルト電析 (以後めっきと記述) 膜歪みに及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

めっき浴は $300 \text{ g/dm}^3 \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 3 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl} - 6 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ を基本浴³⁾とし、浴の pH 1.6 は H_2SO_4 水溶液で調整した。電解に際して陽極で生成する Co^{3+} イオンおよびその水酸化物の影響を避ける目的で、めっき浴は 0.15 dm^3 あたり電氣量 60 C 毎に更新した。めっきは、浴温 50°C で無攪拌の条件下で定電流密度 (DC) およびパルスジェネレータ (株式会社研製 FG-02) とポテンショ／ガルバノスタット (株式会社研製 PS-14) を用いて、電流波形を PC あるいは PR と変化させて実施した。クーロンメーター (株式会社研製 3320-0) を使用し通電電氣量は 30 C/cm^2 とした。また、電極電位の測定に

* E-mail : yano@kurume-nct.ac.jp

は Ag/AgCl sat.KCl 照合電極を利用した。

めっき素地金属には 50 vol% H_3PO_4 水溶液中で電解研磨した銅板を用い、対極には市販の高純度コバルト板($1 \times 5 \text{ cm}^2$)を使用した。めっき膜歪みは、真空中 350°C で 2 時間焼鈍した厚み 0.6 mm の銅板の裏側に歪みゲージを貼った電極(縦 25 mm $\times$ 横 8 mm)を用いて測定した¹⁰⁾。電解初期は下地の銅板の影響が見られるので、電解を 10 分間行った後、電解 1 秒間における歪みの増加量(傾き)をグラフから読み取りめっき膜歪みとした。めっき膜の組成は、得られた膜を酸で溶解した後、原子吸光分析装置(日立製作所製 170-10)を利用して調べ、めっき膜の結晶構造は X 線回折装置(日本電子(株)製 JXD-3500K)で、その表面形態は走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JCSA-733)を用いて調べた。

3. 結果および考察

3. 1 直流電解(DC)における電流効率およびめっき膜歪み

めっき電流密度 $i_c(\text{DC}) = -0.1 \sim -10 \text{ A/dm}^2$ が、電流効率および膜歪みに及ぼす影響を図 1 に示す。電流効率は 70~80% と低く、水素発生が 20~30% を伴うめっきであった。また、めっき膜歪みは、めっき電流の増加に伴い $67 \times 10^6 \sim 95 \times 10^6$ 程度で、 $i_c(\text{DC}) = -2 \text{ A/dm}^2$ で最低となり、電流密度がマイナスに大きくなるのに伴い増加している。このときの全分極曲線を図 2 に示す。電流密度が -4 A/dm^2 よりマイナス大きいと分極の度合いが強くなっており、これは浴中コバルトイオンの拡散の影響と考えられ、分極の程度と歪みに関連があるといえる。

3. 2 パルス電解法(PC, PR)の影響

PC 電解条件は $i_c(\text{PC}) = -4.0 \text{ A/dm}^2$ 、 $i_a(\text{PC}) = 0$ で、PR 電解条件は $i_c(\text{PR}) = -6.0 \text{ A/dm}^2$ 、 $i_a(\text{PR}) = +2.0 \text{ A/dm}^2$ である。ところで、 $i_c(\text{DC}) = -2.0 \text{ A/dm}^2$ の場合、めっき膜歪みは表 1 に示すように $62 \times 10^6 \sim 68 \times 10^6$ 程度である。一方、パルス電解法(PC, PR)におけるめっき膜歪みは $26 \times 10^6 \sim 84 \times 10^6$ 程度で、膜歪はパルス電解法の適用によって大きく変化した。

3. 2. 1 PC 電解に伴うめっき膜歪みおよび電位

図 3 に、電解条件 $i_c(\text{PC}) = -4.0 \text{ A/dm}^2$ 、 $i_a(\text{PC}) = 0$ 、 $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 0.5 \text{ s}$ におけるめっき膜歪みおよび電位を示す。電

Fig. 1 Influence of direct current density (DC) on the current efficiency and internal strain in the cobalt deposits.
 $i_c(\text{DC}) = -0.1 \sim -10 \text{ A/dm}^2$

Fig. 2 Polarization curve of cobalt deposition.

Table 1 Influence of direct current density (DC), pulsed current (PC) and periodic reverse current (PR) electrolysis conditions on the internal strain in cobalt deposits.

Electrolysis conditions	Strain $\times 10^6$
$i_c(\text{DC}) = -2.0 \text{ A/dm}^2$	62.2 ~ 67.6
$i_c(\text{PC}) = -4.0 \text{ A/dm}^2$ $i_a(\text{PC}) = 0$ $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 0.5 \text{ s}$	84.3
$i_c(\text{PC}) = -4.0 \text{ A/dm}^2$ $i_a(\text{PC}) = 0$ $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 5.0 \text{ s}$	62.3
$i_c(\text{PR}) = -6.0 \text{ A/dm}^2$ $i_a(\text{PR}) = +2.0 \text{ A/dm}^2$ $T(\text{c}) = T(\text{a}) = 0.5 \text{ s}$	26.4
$i_c(\text{PR}) = -6.0 \text{ A/dm}^2$ $i_a(\text{PR}) = +2.0 \text{ A/dm}^2$ $T(\text{c}) = T(\text{a}) = 5.0 \text{ s}$	29.3

c : cathodic, a : anodic

Fig. 3 Variation in the internal strain in the cobalt deposits under pulsed current (PC) electrolysis conditions.
 $i_c(\text{PC}) = -4.0 \text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PC}) = 0$, $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 0.5 \text{ s}$

位は $T(\text{on})$ の -0.86 V から $T(\text{off})$ の -0.5 V の Rest. Potential へと変化する。膜歪みは 84×10^6 と DC 電解よりも大きく増加した。一方、 $i_c(\text{PC}) = -4.0\text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PC}) = 0$, $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 5.0\text{ s}$ の場合、電位は $T(\text{on})$ の -0.86 V から $T(\text{off})$ の -0.5 V の Rest. Potential へと変化する。膜歪みは DC 電解と同程度の 62×10^6 であった。このような結果は、Sotirova ら¹¹⁾が指摘したように、PC 電解では周期が長い 10 s のような $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 5.0\text{ s}$ よりも、周期が短い $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 0.5\text{ s}$ において、めっき膜への水素の共析とその脱離が繰り返して発生する。つまり、水素化物の形成とその崩壊、および膜への水素吸収とその脱離によって、膜の引張歪み形成が促進されたことを示唆している。

3. 2. 2 PR 電解に伴うめっき歪みおよび電位

図 4 に、PR 電解条件 $i_c(\text{PR}) = -6.0\text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PR}) = +2.0\text{ A/dm}^2$, $T(\text{c}) = T(\text{a}) = 0.5\text{ s}$ におけるめっき歪みおよび電位を示す。電位は $T(\text{c})$ の -0.96 V から $T(\text{a})$ の -0.2 V へと変化する。膜歪みは 26×10^6 と DC 電解よりも大きく減少した。また $i_c(\text{PR}) = -6.0\text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PR}) = +2.0\text{ A/dm}^2$, $T(\text{c}) = T(\text{a}) = 5.0\text{ s}$ の場合、 $T(\text{c})$ の電位は、 -0.96 V から $T(\text{a})$ の -0.2 V へと変化する。

Fig. 4 Variation in the internal strain in the cobalt deposits under periodic reverse current (PR) electrolysis conditions.

$i_c(\text{PR}) = -6.0\text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PR}) = +2.0\text{ A/dm}^2$, $T(\text{c}) = T(\text{a}) = 0.5\text{ s}$

めっき膜歪みは 29×10^6 といずれも大きく減少した。PC よりも卑な電位、つまり DC であればより歪みが残しやすい電位まで分極しているが、逆電流が流れる時間があることによって、歪みが緩和されることを示している。

つまり、DC の結果よりマイナスの電流が大きいほど歪みが残しやすいといえる。一方、短周期の PC では、DC で $i_c = -4.0\text{ A/dm}^2$ 流したときよりも歪みが大きくなっており、長周期の PC では DC よりも小さくなっている。このことから、 $i_c = -4.0\text{ A/dm}^2$ と最大で DC の 2 倍の電流を流して、電位をより卑に分極して反応の駆動力を上げても、歪みは周期によって大きく変化しており、共析水素原子の挙動が周期により大きく変化していると考えられる。

また、PR の結果より、逆電流時に歪みに強く関与する箇所から優先的に溶解する(水素化物が崩壊する)ことにより、PC の i_c より更にマイナスに大きい -6.0 A/dm^2 と最大で DC の 3 倍の電流を流して、電位をより卑に分極して反応の駆動力を上げても、周期によらず歪みは DC の 1/3 程度まで軽減されたのである。

3. 3 表面形態および構造解析

図 5 に表面形態の観察結果を示す。DC 電解および PC 電解で類似の微粒形態となる。一方、PR 電解法で得られる形態は、周期的にめっき膜の一部を強制溶解あるいは酸化させて優先溶解した形態であった。

コバルトめっき浴から得られた膜の X 線回折チャートを図 6 に示す。ところで、粉末コバルトの hcp 構造は、 $10\cdot0(20)$, $00\cdot2(60)$, $10\cdot1(100)$, $10\cdot2(5)$, $11\cdot0(80)$, $10\cdot3(80)$, $11\cdot2(80)$, $20\cdot1(60)$ のピークを示す。ここで括弧内の数字は粉末コバルト標準回折強度である。

DC および PC 電解ではその構造が、主に hcp 構造の $11\cdot0$ と fcc 構造の 220 が混在^{3),12),13)}したものであった。つまり、コバルトめっき膜の hcp 構造は、低い pH 1.6 浴から得られる fcc 構造³⁾が、急速に変化してできる水素化物の形成と密接に関連する。例えば、クロムめっきでは大きなめっき膜歪みが、水素発生とともに水素化物の不安定な面心立方構造 (fcc) を形成し、その後安定な体心立方構造 (bcc) へと変化する^{4~6)}。このことは、pH 1.6 のコバルトめっき浴で観察される大きなめっき膜歪みが、クロムめっきに類似の水素化物の形成とその崩壊によることを示唆している。

Fig. 5 Influence of DC, PC and PR current electrolysis conditions on the surface morphology of the cobalt deposits.

(A) DC ; $i_c(\text{DC}) = -2.0\text{ A/dm}^2$

(B) PC ; $i_c(\text{PC}) = -4.0\text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PC}) = 0$, $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 0.5\text{ s}$

(C) PR ; $i_c(\text{PR}) = -6.0\text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PR}) = +2.0\text{ A/dm}^2$, $T(\text{c}) = T(\text{a}) = 0.5\text{ s}$

Fig. 6 Influence of DC, PC and PR current electrolysis conditions on the X-ray diffraction pattern of the cobalt deposits.

(A) DC ; $i_c(\text{DC}) = -2.0 \text{ A/dm}^2$

(B) PC ; $i_c(\text{PC}) = -4.0 \text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PC}) = 0$, $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 0.5 \text{ s}$

(C) PR ; $i_c(\text{PR}) = -6.0 \text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PR}) = +2.0 \text{ A/dm}^2$, $T(\text{c}) = T(\text{a}) = 0.5 \text{ s}$

一方、PR 電解法では周期的にめっき膜の一部を強制溶解あるいは酸化されたような六方稠密構造(hcp 構造)^{14),15)}では、主に 10·0(20), 10·1(100), 10·3(80)からなる構造となっており、水素化物に関連した面心立方構造(fcc)が見られないことから、水素化物とめっき歪みとに関連があることが示唆された。

4. 結 言

コバルトめっき膜の表面形態、構造解析、そしてめっき膜歪みの変化から、コバルトとともに共析した水素が、膜の引張歪み形成に寄与したことが示唆された。

(1)めっき膜の表面形態は、DC 電解および PC 電解では類似の微粒形態となる。一方、PR 電解で得られる形態は、周期的にめっき膜の一部を強制溶解あるいは酸化させ優先溶解した形態であった。

(2)めっき膜の DC 電解および PC 電解は、その構造が hcp

構造の $\{11\cdot0\}$ と fcc 構造の $\{220\}$ が混在したものであった。一方、PR 電解では周期的にめっき膜の一部を強制溶解あるいは酸化させたような hcp 構造では、主に $\{10\cdot0\}$, $\{10\cdot1\}$, $\{10\cdot3\}$ からなる構造であった。

(3)めっき膜歪みは、DC 電解、PC 電解および PR 電解法によって大きく変化した。 $i_c(\text{DC}) = -2.0 \text{ A/dm}^2$ の場合、 $62 \times 10^6 \sim 68 \times 10^6$ 程度である。一方、 $i_c(\text{PC}) = -4.0 \text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PC}) = 0$, $T(\text{on}) = T(\text{off}) = 0.5 \text{ s}$ では、 84×10^6 と大きく増加した。また、 $i_c(\text{PR}) = -6.0 \text{ A/dm}^2$, $i_a(\text{PR}) = +2.0 \text{ A/dm}^2$, $T(\text{c}) = T(\text{a}) = 0.5 \text{ s}$ では、 26×10^6 と大きく減少した。

(Received November 15, 2016 ; Accepted April 12, 2017)

非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位に対する換算率
密度	g/cm^3	$1 \text{ g/cm}^3 = 1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
電流密度	mA/cm^2	$1 \text{ mA/cm}^2 = 1 \times 10^{-1} \text{ A/dm}^2$
電気量	C/cm^2	$1 \text{ C/cm}^2 = 1 \times 10^2 \text{ C/dm}^2$
長さ	mm	$1 \text{ mm} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$

文 献

- 1) J. G. Wright ; *Thin Solid Films*, **22**, 197 (1974).
- 2) H. L. Gaigher, N. G. van der Berg ; *Electrochim. Acta*, **21**, 45 (1976).
- 3) S. Nakahara, S. Mahajan ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 283 (1980).
- 4) D. R. Gabe, J. M. West ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **40**, 197 (1963).
- 5) K. Nishihara, M. Murachi, Y. Sakamoto, M. Nishihara ; Proc. In Interfinish '68, Trans. Deutsche Gesellschaft fur Galvanotechnik, Dusseldorf, Gem., p.118 (1968).
- 6) 津留 豊, 大谷徹也 ; 表面技術協会第90回講演大会要旨集, 4A-9, p.14 (1994).
- 7) A. Kufudakis, J. Cermak ; *Surface Technology*, **16**, 57 (1982).
- 8) Y. Tsuru, H. Uchiyama, M. Yano ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 646 (2012).
- 9) Y. Tsuru ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 35 (2003).
- 10) Y. Tsuru, Y. Nakamura, R. Takeue, K. Hosokawa ; *DENKI KAGAKU*, **60**, 780 (1992).
- 11) G. Sotirova, S. Sarnev, S. Arnyanov ; *Electrochim. Acta*, **34**, 1237 (1989).
- 12) S. Arnyanov, G. Sotirova-Chkarova ; *Metal Finishing*, **91**, (3), 41 (1993).
- 13) S. Arnyanov ; *Electrochim. Acta*, **45**, 3323 (2000).
- 14) H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Ooue, T. Akiyama, H. Fukushima ; *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 43 (2002).
- 15) M. Yoshitake, K. Yamakawa, S. Yoshizawa ; Proc. of 10th World Congress on Metal Finishing, Japan, p.38 (1980).