研 究

無電解析出コバルトメッキ皮膜の構造について†

青木公二*・井関 進**・鷹野 修*・石橋 知*

Structure of Electroless Cobalt Plating Films

Koji AOKI*, Susumu ISEKI**, Osamu TAKANO* and Satoru ISHIBASHI*

Effects of composition and pH of electroless cobalt plating bath on structure of cobalt plating films were studied mainly by X-ray diffraction method. Cobalt deposits of electroless plating had polycrystalline structure of α -cobalt with close packed hexagonal lattices, and the grain size and orientation of the crystals greatly depended upon the composition and pH of the plating bath. Deposits of finer grain size were obtained, when the growth of crystals was inhibited by adsorbed hypophosphite ions or reduced phosphorus atoms adsorbed on the surface. As the formation and diffusion velocities of cobalt atoms on the crystal plane controlled preferred orientation of cobalt crystals, the deposits with fiber structure were produced.

1. 緒 言

磁気録音法の進歩に伴い、高性能の磁気記録媒体の開発が要求せられ、コバルト系合金薄膜の磁気特性と機械的強度に関する研究が活発になり、すでに多数の報文¹⁾が出されている。両性質は、薄膜の構造に密接な関係があり、構造にきわめて敏感であるゆえ、無電解法によって析出させたコバルトメッキ膜の構造を究明することは、きわめて意義深く、また興味が大きい。そこで、筆者らは硫酸コバルト～次亜リン酸塩型の無電解コバルトメッキ浴からえられるメッキ膜の結晶構造を調べた。

2. 実験方法

メッキ浴は、第1表の組成を基本にしたアンモニアアルカリ性クエン酸メッキ浴（以下この浴を記号 A-C で表わす）と、カセイルアルカリ性クエン酸メッキ浴（以下この浴を記号 C-C で表わす）の2種類である。

メッキ用素地としては、アルカリ脱脂、酸洗いなどの常法で前処理を行ない、表面を清浄化した 2.0 cm × 2.5 cm × 0.02 cm の銅板を用い、メッキ槽は、還流冷却器をつけた容量 500 ml の丸底三口フラスコを使用した。

メッキ速度は、メッキ前後の重量増加とコバルトの比

† コバルトおよびその合金の無電解メッキに関する研究（第10報）

* 姫路工業大学（兵庫県姫路市伊伝居）
Himeji Institute of Technology

** 大阪市立大学工学部（大阪市住吉区杉本町）
Faculty of Engineering, Osaka City Univ.

重8.8から算出し、1時間当りのメッキ膜の厚さ（ μ ）で表わした。

結晶構造の決定には、島津X線回折装置を用い、Co K α 線によるX線回折図、およびX線回折写真で推定し、被検試料としては、数10 μ の膜厚にしたコバルトメッキ膜を用いた。なお、顕微鏡による表面および断面の写真も参照した。

3. 実験結果

3-1 析出コバルトの結晶型について

第1図-(a)は、第1表記載のA-C浴でpHを変えたときの、析出コバルトのX線回折図であり、第1図-(b)は、C-C浴のそれである。一般に金属コバルトの結晶には、六方晶の α 型(H.C.P.)と面心立方晶の β 型(F.C.C.)との2種があり、いずれも最密充填で、両結晶とも第2表に示すとおり、X線回折角が、ほとんど相等しい結晶面

第1表 基本メッキ浴組成

浴の名称	アンモニアアルカリ性クエン酸浴	カセイルアルカリ性クエン酸浴
略称	A-C 浴	C-C 浴
CoSO ₄	0.07 M/l	0.05 M/l
NaH ₂ PO ₂	0.2 "	0.2 "
Na ₃ Citrate	0.2 "	0.2 "
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.6 "	—
H ₃ BO ₃	—	0.5 "
pH	8~10(NH ₄ OHで)	6~9(NaOHで)
温度	90 ± 2 °C	90 ± 2 °C

第1図-(a) pHの影響(A-C浴)

第1図-(b) pHの影響(C-C浴)

第2図-(a) pHの影響(A-C浴)

第2図-(b) pHの影響(C-C浴)

〔α型の(002)とβ型の(111), α型の(110)とβ型の(220)〕をもっているために、析出コバルトの回折図だけでは、α型が単独で存在しているか、α型とβ型とが混在しているのかを判断することは困難である。たとえば、第1図-(b)における(110)反射は、α型コバルトの(110)面によるものとも、β型コバルトの(220)面によるものとも考えられる。そこでこのメッキ膜を、素地からハク離粉砕してえた粉末で採った回折図では、β型の(200)反射は全く現われず、α型の(101)反射と、(002)反射が現われた。また、いろいろのpHの下で析出させたコバルトメッキ膜の回折図では、第1図-(a)および第1図-(b)で見られるように、β型の(200)反射は現われていない。

これらの事実から、無電解析出コバルトは、メッキしたままではα型のみであり、β型のものは混在しないものであると推測される。

3-2 結晶の粒子サイズについて

無電解析出コバルト結晶の粒子サイズは、いろいろの要因に支配される。それゆえ、下記のように、要因を変えたメッキ浴からえられたメッキ膜のX線回折図をとり、それから各面の回折ピークの半価幅(rad)を測定し、次記

のシェラーの式²⁾による粒子サイズの概算値を求めた。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

ここに、 t は粒子サイズ(Å)、 B はピークの半価幅(rad)、 θ は回折角、 λ はX線の波長(Å)である。回折ピークの幅の広がり、粒子サイズに関係するだけでなく、格子のヒズミ、格子欠陥、不純物などの影響を受けるので、求められたサイズは正確なものではなく、単なる比較の目安にすぎない。また回折角によってもサイズ値は異なるので、図では幅をつけて示した。

(1) pHの影響

前に述べたとおり、第1図-(a)は、pHを変えたA-C浴から作られたコバルト膜のX線回折図であり、第2図-(a)は、その回折図から求めた粒子サイズの変化を、メッキ速度とともに図示したものである。

第1図-(b)と第2図-(b)は、それぞれC-C浴についての結果である。

いずれの浴の場合にも、粒子サイズはpHによって変動し、メッキ速度が高いときにサイズが大きくなった。

(2) コバルト塩濃度の影響

第3図-(a)はコバルト塩濃度を変えたA-C-9.5浴(数字はpHの値)から作られたメッキ膜のX線回折図であり、第4図-(a)は、それから求められた粒子サイズの変化を示したものである。

第3図-(b)と第4図-(b)は、それぞれコバルト塩濃度を変えたC-C-9浴についての結果である。

この場合も、両浴ともにコバルト塩濃度の増加とともにメッキ速度が向上し、それに平行して粒子サイズが大

第2表 CoKαに対する回折角(2θ)

β-Co	面指数(kkl)	—	(111)	—	(200)	(220)
	回折角(2θ)	—	52.0°	—	60.0°	91.0
α-Co	回折角(2θ)	48.8°	52.03°	55.8°	—	91.2°
	面指数(kkl)	(100)	(002)	(101)	—	(110)

第3図-(a) Co^{++} 濃度の影響 (A-C-9.5 浴) 第3図-(b) Co^{++} 濃度の影響 (C-C-9 浴)

第4図-(a) コバルト塩濃度の影響 (A-C-9.5 浴)

第4図-(b) コバルト塩濃度の影響 (C-C-9 浴)

第5図-(a) 次亜リン酸塩濃度の影響 (A-C-9.5 浴)

第5図-(b) 次亜リン酸塩濃度の影響 (C-C-9 浴)

第6図-(a) NaH_2PO_2 濃度の影響 (A-C-9.5 浴) 第6図-(b) NaH_2PO_2 濃度の影響 (C-C-9 浴)

きくなる傾向があった。

(3) 次亜リン酸ナトリウム濃度の影響

第5図-(a)は、次亜リン酸ナトリウム濃度を変えたA-C-9.5 浴から作られたメッキ膜のX線回折図であり、第6図-(a)は、それから求めた粒子サイズの変化である。

第5図-(b)、第6図-(b)は、それぞれ C-C-9 浴につ

いての結果である。この場合は、両浴ともに次亜リン酸塩濃度の増加につれてメッキ速度が向上したのに、粒子サイズは逆に減少の傾向を示し、その傾向は A-C 浴よりも C-C 浴の方が顕著であった。

(4) クエン酸ナトリウム濃度の影響

第7図-(a)は、クエン酸ナトリウム濃度を変えた

第7図-(a) クエン酸塩濃度の影響
(A-C-9.5 浴)

第7図-(b) クエン酸塩濃度の影響
(C-C-9 浴)

第8図-(a) クエン酸塩濃度の影響
(A-C-9.5 浴)

第8図-(b) クエン酸塩濃度の影響
(C-C-9 浴)

A-C-9.5 浴から作られたメッキ膜のX線回折図であり、第8図-(a)はそれから求めた粒子サイズの変化である。

第7図-(b)、第8図-(b)は、それぞれC-C-9浴についての結果である。

この場合は、クエン酸ナトリウム濃度の増加により、A-C-9.5 浴ではメッキ速度は低下し、粒子サイズはわずかに小さくなる傾向を示し、C-C-9 浴では、メッキ速度の方は、クエン酸ナトリウム0.2 mol/l以下の濃度では、濃度の増加でやや向上し、0.2 mol/l以上では、やや低下の傾向を示すが、一般に低速度である。粒子サイズも一般に非常に小さく、クエン酸ナトリウム濃度による変化は認めがたい。

(5) 温度の影響

A-C-9.5 浴も、C-C-9 浴も、メッキ速度に対する影響は、非常に大きいことは周知のことであるが、結晶の粒子サイズおよび方位配列については、ほとんど影響が見られなかった。

3-3 結晶の方位配列について

無電解析出の際、コバルト結晶粒の成長は、メッキ液内部から拡散してくるコバルト錯イオンが、まず結晶面に吸着し、ついで次亜リン酸によって還元され、Co原子になり、これが結晶格子に組みこまれる、といった過程をたどるものと考えられる。したがって、結晶面によって、この過程の進行が起りやすいときと起りにくいときがあるとするならば、当然結晶は方位配列をとることになり、回折線の強度は、第9図に示すような順位

第9図 各原子面のX線回折能力の模型図

をもった回折図を与えるはずである(この図は粉末法X線回折積分強度比³⁾、結晶面の多重因子²⁾などを考慮して理論的に計算し、作図した回折図である)。

しかるに、実際の無電解析出で作られたメッキ膜の回折図は、第9図の理論回折図とは著しく様相を異にする。例えば、第1図-(a)-④、第3図-(a)-⑤その他で見られるように、A-C 浴では、(100)面の回折線が非常に強い結果がえられている。そこで、A-C-10浴(第1図-(a)-④に相当)からの析出メッキ膜について、その法線方向を、X線ビーム方向に対して様々の角度(β)に傾けて、透過回折写真(たとえば写真1-(a)および写真1-(b))をとり、それをもとにして極図形を作成検討した結果、析出物は $\pm 10^\circ$ のバラツキをもって、素地面に垂直な[210]繊維軸を有することが明らかになった。このことは、無電解析出中コバルト結晶が、(100)面をメッキ液に接しながら成長したことを意味している(以下これを「(100)のみが発達した」と表現する)。

同様に、C-C-7 浴(第1図-(b)-⑥に相当)から

(a) $\beta = 0$ (b) $\beta = 45^\circ$

写真1 メッキ皮膜 (A-C-10) の X 線透過写真

の析出物は繊維軸 $[110]$ を有し、 (110) 面をメッキ液に接しながら結晶成長が進行したことが明らかになった。

なお、A-C-8 浴 (第1図(a)-(g)), C-C-6 浴 (第1図(b)-(g)), C-C-9 浴 (第1図(b)-(g)), C-C-9 浴で次亜リン酸塩濃度 0.2 mol/l のとき (第5図(b)-(g)), および C-C-9 浴で次亜リン酸塩濃度 0.25 mol/l のとき (第5図(b)-(g)) には、 (002) 面をメッキ液に接しながら結晶が成長するが、結晶粒はあまり大きく成長できないことが示される。

以上のことから、無電解析出コバルトでは結晶成長の特徴として

- 1) メッキ速度が、非常に小さい条件の下では、 (002) が優先的に発達し、粒子サイズは非常に小さい。
- 2) メッキ速度が、大きい条件の下では、 (100) が発達しやすく、粒子サイズは大きくなる。
- 3) 粒子サイズが大きくなりにくい条件下では、 (002)

と、 (101) が比較的良好に発達し、 (100) 、 (110) は発達しない。

また、pH の影響としては

4) メッキ速度が比較的小さい pH 域では、 (110) が発達しやすく、特に小さい場合は、この面が優先的に発達し、 $[110]$ が繊維軸となる。

5) メッキ速度が高い pH 域では、 (100) が優先的に発達し、 $[210]$ が繊維軸となる。

6) 中間の pH 域では、X 線的に 4) と 5) の中間的様相を示し、メッキ液の色調が変化し、メッキ速度も急変し、また、メッキ膜は半光沢の外観になる。

なお、結晶成長の能力は、結晶面によってちがいが、その順位は $(100) > (110) > (101) > (002)$ になるものと思われる。また粒子サイズは、結晶の方位によって同一析出物でも、ちがった値として求められる。

3-4 顕微鏡による観察結果

外観と X 線の構造とは、必ずしも対応しないが、実験結果では、やや相関関係が認められた。すなわち、 $100 \text{ \AA}$ 以下の粒子サイズの析出物では、概して光沢がよく、第1図(a)-(g)、(d) で見られるような幅の広い (002) 回折を示し、写真2-(a)の外観である。また、X 線的に繊維軸を与える方位配列の著しい析出物も写真2-(c)のような表面で光沢が良く、その断面は写真3-(b)に見られるように、繊維組織に対応する柱状組織を示す。写真2-(b)で示したように表面が荒れている析出物の断面は、写真3-(a)で見られるように柱状組織も乱れている。なお、写真3-(a)、(b)で示されているように、無電解析出コバルトも、無電解析出ニッケル⁴⁾と同様に、リン含有

(a) A-C-8 10 μ (b) A-C-9.5 27 μ (c) A-C-10 30 μ 写真2 メッキ皮膜表面写真 (上 光学顕微鏡 $\times 1800$
下 電子顕微鏡 $\times 5000$)

(a) A-C-9.5 (×3300)

(b) A-C-10 (×3300)

(腐食液；硝酸-酢酸の混合酸)

写真3 メッキ皮膜断面写真

量の周期的変化に起因すると推測される層状組織が観察された。

4. 考 察

4-1 結晶の型と粒子サイズについて

電解で析出させたコバルトは、F.C.C. と H.C.P. とが混在すると言われているが^{6),7)}、無電解析出コバルトは H.C.P. の α 型のみであることは注目すべきことである。

粒子サイズに対する影響としては、メッキ液中の次亜リン酸塩の濃度の影響が最も大きく、その濃度が、コバルト錯イオンに対し相対的に増加するとき、コバルト結晶粒が小さくなることは、吸着 H_2PO_2^- による結晶成長の妨害か、または、 H_2PO_2^- の還元によって生成するリンによる結晶成長の妨害かのいずれかであることを示唆している。

一般には、無電解析出コバルトは無電解析出ニッケル (X 線的に非晶質と云われている) に比較して結晶性が良い。このことを、各結晶面上における吸着金属原子の表面拡散の活性化エネルギー⁸⁾ (第3表) で考察してみると、

1) ニッケルは、コバルトにくらべ、表面拡散の活性化エネルギーが高く、拡散速度がおそいため結晶成長が抑制されやすい。

2) ニッケル結晶においては、金属原子の表面拡散は、各結晶面の中 (111) が最も速くて、この面が発達するのに対して、コバルトでは (100) 面が最高で、この面がよく発達する。

3) コバルトの各結晶面における活性化

エネルギー間の差が小さいので、他の因子によって容易に結晶面の発達に左右されやすい。

これらのことは、無電解ニッケルが、一般に X 線的に非晶質で結晶性が悪いのに反し、無電解コバルトは、一般に結晶性が良くなる理由と考えられ、しかもコバルトの場合にはメッキ時の条件によって、容易に配向が変化することも了解できることである。

表面拡散が、析出金属の結晶成長に対して主要な役割をする場合には、溶液中の H_2PO_2^- 、または、それが還元されて、生成する元素状の P が結晶面に吸着し、または Ni 原子の表面拡散を阻害することになる。このことは、リン含量の多いニッケルが、X 線的に非晶質、または微結晶として析出し、コバルトはリン含量が少なく、ニッケルよりも結晶性が良くなることも一致している。

次亜リン酸ナトリウム濃度の増加によって、メッキ速度の増加にかかわらず結晶の粒子サイズが微細化することは、 H_2PO_2^- またはリンが結晶面に吸着し、還元された Co 原子の表面拡散を、阻害するためと推測される。また、次亜リン酸ナトリウム濃度一定でメッキ速度が高くなる条件では、吸着 H_2PO_2^- が、水素およびコバルトの共析に消費され、コバルト錯イオンの供給と放電が容

第3表 原子面上における吸着金属原子の表面拡散の活性化エネルギー

金 属	ニッケル (F, C, C)			コバルト (H, C, P)	
原 子 面	(100)	(110)	(111)	(002)	(100)
表面拡散活性化エネルギー (kcal/mol)	28.4	37.6	10.6	8.1	3.1

第4表 α 型—コバルトの各原子面

原子面	(100)	(002)	(101)	(110)
格子の方向 で描出できる ダイフラクトメータ				
隣接数	7	9	9	7
の原 形子 状面				

易であれば、 H_2PO_4^- の消耗が速くなり、阻害作用が緩和されて、結晶の成長が有利になり、粒子サイズが大きくなる。そのほか、pH、 Co^{2+} 濃度、クエン酸塩濃度の変化によって、コバルト錯イオンの型や生成量に変化して、メッキ速度が変わるにつれて、粒子サイズが変化することも、同様に説明することができる。

4-2 結晶の方位配列について

結晶の成長は、結晶面の性質に密接な関係をもっている。第4表は、 α 型コバルト（六方晶）の各結晶面の原子配列の様相を、モデル的に図示したもので、表記した隣接数は結晶面内での1個の原子に隣接する原子数である（結晶内部での隣接数は12である）。

この表からわかるとおり、(100)と(110)は隣接数が少なくまばらな結晶面であり、(002)と(101)は、密な面であるため、前の2面は結晶成長が速く、後の2面はおそくなって結晶の方位配列ができることが予想される。原子が密につまる(002)、(101)面が、小さい結晶として成長し、方位配列をとるのはメッキ速度が小さくて、表面拡散の阻害作用がはなはだしい場合には、原子の熱振動によって最密面を結晶面に平行にする方が安定であり、メッキ速度が大きくて表面拡散の阻害作用が小さいときには、(100)と(110)面が成長しやすいためであろう。また、第1図-(a)-⑥、第1図-(b)-⑥などで見られるように、成長速度の小さい(110)から成長速度の大きい(100)へ結晶面が変化するのは、このpH前後において、溶液中のコバルト錯イオンの型が変わり、これの還元する速度が影響してくるものであろう。

無電解ニッケルでメッキ速度の大小に関係なく(111)面が優先的に成長する^{9),10)}のは、面心立方では(111)が最密面で、この面で原子の表面拡散が起こりやすい性質をもつためと考えられる。

5. 結 論

以上の実験結果から、次のことが明らかになった。

1) 無電解析出コバルトは、 α 型コバルト粒子の多結晶で、その粒子サイズおよび方位配列は、浴条件で変化する。

2) 還元剤としての次亜リン酸イオンは、結晶面に吸着して、Co原子の表面拡散を阻害し、結晶格子の成長を妨害する。コバルト錯イオンの還元が起こりやすい条件、すなわちメッキ速度が大きいときには、粒子サイズも大きくなる。ただし、次亜リン酸塩濃度が増して、メッキ速度が大きい場合は逆になる。

3) 還元されたCo原子の表面拡散は、メッキ液中の次亜リン酸の還元によって生成され、結晶面に吸着されるリンによっても阻害されるので、析出物中にリン含量が多いときは、粒子サイズは小さくなる。

4) 六方晶の α 型コバルト結晶では、特定の条件下で(002)、(100)または(110)面が選択的に発達しやすい。その傾向が特になはだしいときには、素地面に垂直な繊維軸[210]、または[110]が形成される。

5) A-C浴、C-C浴のいずれの場合でも、一定pHを境としてメッキ速度が急変し、(100)方位配列と(110)方位配列が転換する。

(1968-3-30 受理)

〔昭和41年、日本化学会第19年会（大阪）にて発表〕

文 献

- 1) R. D. Fischer, W. H. Chilton, Plating, 537, May (1967); J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Speliotis, J. R. De Pew, Plating, 533, May (1967); J. Electrochem. Soc., 113, 547 (1966); M. G. Miksic, R. Travieso, A. Arcus, R. H. Wright, J. Electrochem. Soc., 113, 360 (1966), etc.
- 2) カリティ, X線回折要論, 271, 274 (1961)
- 3) ASTM X線データカード
- 4) G. Gutzeit, J. Electrochem. Soc., 104, 104 (1957)
- 5) 大川章哉, 格子欠陥研究の進歩, 323 (1964)
- 6) 青谷, 電気化学誌, 18, 370 (1950)
- 7) G. T. Finch, H. Wilman, L. Yang; Disc. Farad. Soc., No. 1, "Electrode Process", 144 (1947)
- 8) S. Haruyama, J. Electrochem. Soc. of Japan, 33, 181 (1965)
- 9) A. H. Grahame, J. Electrochem. Soc., 112, 401 (1965)
- 10) 青木, 石橋, 日本化学会第19年会予稿集 I, 551 (1966)

“金属表面技術” 用合本ファイル頒布中！ “現場パンフレット”

この度会員皆様のご要望に応え“金属表面技術”と“現場パンフレット”が一年分綴込める美しいファイルを作りました。これは紐も糊も使わず、ピンで操作で簡単に綴込める便利なものです。事務の整理上、メーカーに直接取扱わせることにいたしましたので、ぜひご利用願います。

体 裁 紙クロス製 金文字入 12冊綴
頒 価 “金属表面技術”用 ￥160
“現場パンフレット”用 ￥140 (送料メーカー負担)
申 込 先 ミネルバ工業株式会社

東京都中央区京橋3～5 (竹河岸ビル4階) TEL (561) 0851～2 振替 東京 90117番