4. 結 言

従来の浸ホウ処理と異なる熱浴 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ホウ砂) + SiC (カーボランダム) を用いて、各種純金属および各種鋼材表面の浸ホウ硬化を行ない、次の結果を得た。

- (1) タングステン、モリブデン、タンタルの浸ホウ層のカタサは 2000 VHN 以上の高いカタサを示し、クロム、チタンの浸ホウ層のカタサは 1400~1600 VHN である。これらの金属の浸ホウ層の厚ミは、1000°C、6 h 処理の時は薄く、7~15 μ である。しかしモリブデンの実験結果から、処理温度を 1100°C に上げると浸ホウ層の厚ミを増加させることを知った。
- (2) バナジウム、ジルコニウム、コバルト、ニッケルの場合は浸ホウ層の厚ミが 100 μ 以上あり、カタサも 1200 VHN である。
- (3) 上記の各金属の浸ホウ層はそれぞれの金属のホウ化物から成り、浸ホウ層の薄い金属の場合は WB のような 1:1 比のホウ化物が主として形成され、層の厚い金属

の場合には主として Co_2B のような低ボロン化合物が形成される。

- (4) 18—8 ステンレス鋼、13—クロムステンレス鋼、高速度鋼のようにモリブデン、クロム、タングステンのいずれかを多量に含む鋼材では、それらの表面の浸ホウ層の厚ミがやや薄いがカタサ値は高い。これに対して、高炭素鋼、窒化用鋼のようにそれら添加元素量の少ない鋼材では、層が厚いがカタサ値が多少低い傾向が見られる。

本研究の遂行にあたり、素材を提供して下さいました株式会社神戸製鋼所、東邦金属株式会社に厚くお礼申し上げます。

(1969—12—8 受理)

(昭和43年5月、本協会第37回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) G.V. Samsonov, A.P. Epik, *Coatings of High-temperature Materials Part 1*, p. 8, 31 (1966, Plenum Press, New York)

電析金膜の生成と形態

田 辺 良 美*・釜 崎 清 治*

Formation and Morphology of Electrodeposited Au-Films

Yoshimi TANABE and Seiji KAMASAKI

The following results were obtained on the formation and morphology of electrodeposited Au-films on iron substrate surfaces by electron microscopy and scanning electron microscopy.

- 1) The electrodeposited Au-films consisted of two layers. One was a layer of Au plate crystals, which were bright golden colored and had been coherently developed over the iron substrate surfaces. The other was a layer of spindle dendrites, which were dark brown colored by irregular reflectron on their rugged surfaces and had been developed over the Au plate crystals.

- 2) In the initial stage of the growth of dendrites, they were observed in the shape of sphere or semi-sphere on the Au plate crystals.

- 3) The dendrites were developed to spindle shape having twigs and branches with the lapse of deposition time.

- 4) No difference was observed in the shape of Au dendrites for substrates with different Miller's indices.

- 5) The coherences found between Au plate crystals and iron substrate surfaces were as follows.

$$\begin{array}{ll} \left. \begin{array}{l} (001) \text{ Fe} // (001) \text{ Au} \\ [110] \text{ Fe} // [010] \text{ Au} \end{array} \right\} (1) & \left. \begin{array}{l} (110) \text{ Fe} // (110) \text{ Au} \\ [001] \text{ Fe} // [\bar{1}10] \text{ Au} \end{array} \right\} (2) \end{array}$$

- 6) Some micro-particles, which had different crystal orientations from those of the plate crystals, had been observed on the outside of the plate crystals since the initial stage of deposition.

1. 緒 言

体心立方型金属上に化学的置換で析出成長した面心立方型金属膜について、先に置換銅膜、置換金膜の生成機構および構造に関して報告した^{1)~4)}。

金属膜の生成方法には塩類溶液から析出成長させる方

* 東京都立大学工学部 (東京都世田谷区深沢)
Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ.

法, すなわち電析法, 化学的置換法, 還元法があり, また金属の真空蒸着による蒸着法, カソードスパッタリング法などがある。しかし, これら種々の生成方法によって得た金属膜が, 本質的にどのような性状の差を有するかという報告は少なく, わずかに Pashley らによって, 岩塩上に得た銀蒸着単結晶膜上に電析法と蒸着法で得た金膜について試みられている程度であり⁵⁾ 不明な点が多い。したがって本報では電析金膜を採用してその生成と形態を明らかにし, 置換金膜との比較検討を行なった。

2. 実験方法

素地金属として純鉄の単結晶 (001) および多結晶圧延板の完全焼ナマン材を用いた。単結晶は大きさ 7 mm × 5 mm × 1.5 mm, 多結晶は 10 mm × 10 mm × 0.7 mm の大きさに切り出したものを使用した。これを Jacquet 液 (70% 過塩素酸 166 cc, 無水酢酸 765 cc, 蒸留水 69 cc) で電解研磨し, 水洗いしたのちエチルアルコール中に移し, すぐにフロンガススプレーでアルコールを飛散乾燥して, 試料表面に酸化物などの生成を防ぎ清浄な面が得られるようにした。単結晶試料の結晶方位は, 電子線反射回折法を用いて決定した。このようにして得た鉄試料をステンレス製ツマミで支持して陰極とし, 陽極には炭素板を用いた。メッキ液は先の報告との関連から第1表に示した組成のものを採用し, 浴電圧 3 V で鉄面上に金を電析析出させた。カクハンはマグネットスターラー 50 r.p.m. で行なった。金膜を析出成長させた試料は水洗いのちエチルアルコールを試料面に滴下し, 直ちにフロンガススプレーでアルコールを飛散させ乾燥した。

2-1 光学干渉法による膜厚測定のための試料の作成

鉄多結晶上に第1表に示した各メッキ液で 0.5, 1, 2, 3 min 間析出成長させた金膜について顕微干渉計を使用して金膜膜厚を測定した。光学干渉法による膜厚の測定方法としては, メッキ部分と非メッキ部分の高さの差から求める方法が一般的に採用されているが, 素地の鉄を電解研磨した場合, 非メッキ部分に明確な干渉縞を得にくく, この方法は不適當であった。そこで金を析出成長させたのち, 金膜に鋭利な刃物で約 2 mm × 2 mm の面積に条コンを入れ, 10% ナイタルに浸セキし素地の

第1表 メッキ液組成

	塩化金酸濃度 (wt %)	濃塩酸添加量 (cc/100cc H AuCl ₄)	pH
A	0.15	0	2.1
B	0.15	0.8	1.1
C	0.30	0	1.9
D	0.30	0.8	1.0

第1図 電析時間と平均膜厚との関係

鉄を溶解して金膜をハク離した。ハク離した金膜はアルコールで十分に洗浄したのち, 蒸留水中に移してアルコールと水の表面張力の差を利用して水面に広げ, 別に用意したきわめて清浄なカバーガラス上にすくいとり熱風乾燥した。この方法により, 金膜はガラス表面にきわめて良い密着状態となった。カバーガラスはカセノールに一昼夜浸しておいたものを, アセトンで洗浄してガーゼでみがき清浄にした。

顕微干渉計の光源としては, 白色光源に赤フィルター (半波長; 0.33 μ) をとりつけたものとナトリウムランプ (Na-D, 半波長; 0.295 μ) を使用し, 写真撮影を行なって膜厚を測定した。また, かなり厚くなった膜に対しては単色光でなく白色光源 (半波長; 0.27 μ) を使用し, 必要に応じてカラー撮影を行なった。白色光源を使用した場合, 暗黒色の線を中心として両側に美しい分光された干渉縞が生じ, 干渉縞の色合わせによって測定できるのでデータ処理を容易にすることができた。

以上の方法による測定結果を重量法で測定した場合と比較したが, その差はほとんどみられなかった。

2-2 反射電子線回折のための試料作成

鉄単結晶 (001) 面にメッキ液 B で 0.5 s 間, 30 s 間電析したのち, ただちに水, アルコールで洗浄し, フロンガススプレーで乾燥した。鉄面上の金膜の反射回折は電子顕微鏡の精密回折装置によって行なった。試料の保存はデシケータで十分であった。

2-3 走査型電子顕微鏡観察のための試料作成

走査型電子顕微鏡観察にはあらかじめ方位を決定した鉄単結晶を素地として用い, メッキ液 B で 2 min 間と 10 min 間電析した金膜の表面状態を二次電子線像により観察した。試料はメッキ後十分に水, アルコールで洗浄し, フロンガススプレーにて乾燥させ, 保存はデシケータを用いた。また, メッキ液のカクハンの影響をみる

ために、無カクハンでは 10 min 間電析した金膜についてのみ実験した。

3. 実験結果および考察

第1図は4種類のメッキ液組成別に浴電圧3Vで、種々の時間電析した金膜の平均膜厚の変化を示したものである。平均膜厚値は各メッキ時間ごとに5試料の算術平均を用いた。曲線A, B, C, Dがメッキ液A, B, C, Dに対応している。

塩化金酸濃度が0.15%で塩酸の無添加、添加の組み合わせ、曲線AとB、および塩化金酸濃度0.30%で塩酸の無添加、添加の組み合わせCとDを比較すると、B, DがA, Cよりも膜厚の高い側に位置しており、同一塩化金酸濃度に対して塩酸を添加した浴のほうが金膜の成長速度が大きいことを示している。またAとC, BとDを比較することにより、塩化金酸濃度の高いメッキ浴から得られた金膜は、塩化金酸濃度の低い浴から得られた金膜より成長速度が大きいことがわかる。

塩化金酸濃度大、あるいは塩酸の添加によって、浴電圧3V一定に対して電流値の増加が認められ、したがって液抵抗は減少し、過電圧大すなわち電流密度が大となった。

一般に陰極表面で放電生成した adatom によって核は生成される。この核生成に必要な adatom の数はごく少ない。ここで電流密度の増加は adatom の増加を促し、増加した adatom は核の生成と核の成長に寄与するであろうが、その寄与率は本実験では不明である。しかし、初期核生成段階を考えると、核の生成と成長への寄与率が同じであるとすれば、核の生成も多くなっていると考えられる。したがってメッキ初期段階では、塩化金酸濃度の増加、および塩酸の添加に際し、低塩化金酸濃度、塩酸添加の場合よりも核の多い状態となり金膜が成長す

第2図 鉄(001)面上の金板状晶の整合関係模型図

ると考えられる。

また第1図の結果は、金膜の膜厚、すなわち素地金属面に対して垂直方向の成長が時間に対して簡単な直線関係にないことを示している。すなわち、メッキ時間2 min 付近を境にして垂直方向への成長が大きくなっている。メッキ面を光学顕微鏡で観察すると黄金色の光沢面、すなわち板状晶として成長した金膜上に2 min 付近を境にして微小な茶カッ色を呈した金粒子の析出成長が観察され、この微小金粒子の乱反射によって光沢は失われていた。板状晶と素地との密着性は良いが、この板状晶上の金微粒子は機械的ハク離が容易になされた。このことから、長時間電析した金膜は2つの異なった析出層から形成されていることがわかった。すなわち、密着性の良い金板状晶と、板状晶上に析出成長した密着性の悪い析出粒子とである。

また鉄多結晶表面を構成している各種面指数の結晶面での金板状晶と素地との密着性はほとんど差がなく、板状晶上に析出成長した金微粒子の生成状態および形態にも変化がなかった。

写真1と写真2は鉄単結晶(001)面上に、メッキ液Bで0.5および30 s間電析した金膜の反射電子線回折像で、いずれにも金の[001]晶帯軸からの単結晶を示す回折ハン点と、金のデバイシェラー回折環が重複して現われている。0.5および30 sにおいては金膜は淡黄色に近い黄金色をしており、光顕、走査型電顕の観察では板状晶のみから構成されていた。写真1および写真2の回折像中に強い[001]晶帯軸を有する回折ハン点が存在することは、素地が鉄の(001)面単結晶であるから、鉄の結晶格子とその上に得た電析金膜の板状晶とは、結晶学的に

写真1 鉄単結晶(001)上にメッキ液Bで0.5 s間電析して得た金膜からの反射回折像

写真2 鉄単結晶(001)上にメッキ液Bで30 s間電析して得た金膜からの反射回折像

第3図 鉄(110)面上の金板状晶の整合関係模式図

一定な方位関係を有することを示している。しかし、写真1、写真2の回折像中には回折環が存在している。このことは光顕、走査型電顕の観察結果および光沢のことから考えて、金板状晶の成長過程において金膜の成長に寄与する表面拡散が可能な大きさの adatom, またはごく微小な金粒子で板状晶上に一定の方位性をもたない金析出微粒子が存在することを示している。しかし、金板状晶上のこの金析出微粒子は茶カッ色を呈した析出粒子とは性質を異にするものである。このことは先の置換による析出膜の報告結果⁴⁾と一致する。

以上のことから本実験の電析条件に関して、鉄結晶格子と金板状晶との整合関係は(001) Fe // (001) Auで、これを模式的に示すと第2図のようになる。第2図は鉄および金の(001)原子面同志を最もミスフィットの少なくなる状態にして配置したもので、Au原子がFe原子に対して析出配置する状態を示した。

鉄(110), (111)面に対しての実験は行っていないが、鉄多結晶に対する方位関係から、種々の晶帯軸をもつ金膜が得られていること、置換金膜の場合を考慮すると、(110) Fe // (110) Au, (111) Fe // (111) Auなる整合関係が存在し、同一指数面が平行しているものと思われる。(110), (111)面の場合につき先と同様に図示すると第3図、第4図のようになる。最もミスフィットの少ない方位関係は(001) Fe, (110) Fe, (111) Feと金板状晶との間に、晶帯軸[001]に関して金結晶格子を時計方向に45°, 晶帯軸[110]に関して90°, 晶帯軸[111]に関して30°回転した関係にあることが第2図、第3図、第4図からわかる。

鉄と金との間の結晶学的ミスフィットは、鉄、金の[hkl]原子列の原子間隔を $d[hkl]$ Fe,

第4図 鉄(111)面上の金板状晶の整合関係模式図

$d[hkl]$ Au とすると、

$$\frac{d[hkl] \text{ Au} - d[hkl] \text{ Fe}}{d[hkl] \text{ Fe}} \times 100 [\%] \cdots \cdots (1)$$

で与えられる。そこで鉄の格子定数を 2.866 Å, 金の格子定数を 4.078 Å として計算すると、(001) Fe // (001) Au に対しては $d[100] \text{ Fe} = 2.866 \text{ Å}$, $d[110] \text{ Au} = 2.884 \text{ Å}$, $d[010] \text{ Fe} = 2.866 \text{ Å}$, $d[110] \text{ Au} = 2.884 \text{ Å}$ となり、(1)式からミスフィットは[100] Fe, [110] Au と [010] Fe, [110] Au に対してともに約 0.628% となる。また同様に (110) Fe // (110) Au, (111) Fe // (111) Au に対してミスフィットを求めると、(110) Fe // (110) Au の [001] Fe, [110] Au に対して 0.628%, [110] Fe, [001] Au に対して 0.617%, (111) Fe // (111) Au の [211] Fe, [101] Au に対して -10.5%, [101] Fe, [211] Au に対して 34.2% を得る。ここで (111) Fe // (111) Au の整合関係は、そのミスフィットの値を考慮するとその整合機構は別に考えねばならないであろう。この点に関し今後新たな実験を準備している。

写真3～写真7は素地鉄と整合関係を有する板状晶上

写真3 鉄単結晶上にメッキ液Bで2min間電析して得た金膜の走査型電子顕微鏡像

(カクハシ 50×p.m)

写真4 鉄単結晶上にメッキB液で10 min 間電析して得た金膜の走査型電子顕微鏡像

(カクハン 50r.p.m)

に、長時間電析したとき析出成長する茶カッ色金粒子の形状を走査型電子顕微鏡の二次電子線像で観察したものである。

写真3はメッキ液Bで2 min 間電析して得た金膜の走査型電顕写真で、第1図の(a)の位置に相当している。写真から、光学顕微鏡で板状晶上に茶カッ色に析出していた金粒子は、球状あるいは半球状をしていて板状晶表面に凹凸を形成していることがわかる。この球状に近い金粒子は板状晶表面にほぼ均一に散在し成長している。

写真4はメッキ液Bで10 min 間電析して得た金膜である。写真3の金粒子よりさらに成長して凹凸が大きくなり、金膜が茶カッ色を呈することが光の乱反射によること、金膜の成長が板状晶に対して垂直方向に大きな

写真5 鉄単結晶上にメッキ液Bで10 min 間電析して得た金膜の走査型電子顕微鏡像

(カクハン 50r.p.m)

写真6 鉄単結晶上にメッキ液B、無カクハンで10 min 間電析して得た金膜の走査型電子顕微鏡像

っていることを示している。写真5は写真4の樹枝状晶部分を高倍率で観察したものである。写真4の紡垂状結晶の側面には、金粒子がウロコ状をなして析出しており、金粒子の析出が紡垂晶の側面にもあることがわかる。また、この紡垂晶は金膜の凹部に相当する部分から成長している。このことから、紡垂晶は半球状結晶粒同志の接合点に核が析出、成長し、その先端で優先的に金イオンの放電が起こりある一つの方位へ成長がすすみ、熱力学的により安定な形として側面が球面となって形成されたものと思われる。写真5では樹枝状晶として観察されるが、写真4と比較し側面のウロコ状結晶がさらに成長して枝を形成したものと思われる。したがって、“枝”の部分は幹の欠陥部が核の発生場所となり、ウロコ状をなしてさらに枝として成長していくものと考えられる（以下これを総括して樹枝状晶と呼ぶ）。結晶学的にみて、樹枝状晶が単結晶であるか否かは不明であるが、幹と枝の部分とは異なる晶帯軸をもっていると考えられる。

写真6、写真7はメッキ液B、浴を無カクハンの状態で10 min 間電析した金膜で、浴カクハンの場合に対して樹枝状晶の発達の性状に差異のあることを示している。すなわち、写真6で山脈状に観察される部分の存在することで、写真7からこの部分は樹枝状晶の成長の大きな部分であることがわかる。すなわち無カクハン浴において金の供給は素地に対して均一でなく、結晶学的に成長優先方位をもつ部分、あるいは電氣的にみて局所的に高電流密度の部分などで金粒子の補給、成長が優先しているものと思われるが詳細は不明である。しかし、個々の樹枝状晶を比較するとカクハンの場合との形状の差異は認められない。

以上、主として電析金膜の形態について述べてきたが、金膜の性状の面では先の報告²⁾と類似していることがわかった。

写真7 鉄単結晶上にメッキ液B, 無カクハんで 10 min 間電析して得た金膜の走査型電子顕微鏡像

4. 結 論

鉄多結晶および鉄単結晶(001)を塩化金酸酸性浴を用いて、浴電圧3Vで電析して得た金膜につき、主として膜厚測定並びに反射電子線回折、二次電子線像観察をして次のような結果を得た。

- (1) 十分な時間電析して得た金膜は、黄金色光沢を有する板状晶と板状晶表面に析出成長した凹凸のある樹枝状晶とからなり、樹枝状晶は素地金属に対して垂直方向への膜の成長に大きく寄与する。しかし、板状晶は素地との密着性がきわめて良好であるが、樹枝状晶は機械的ハク離が容易である。
- (2) 鉄多結晶上に電析して得た金膜は、その形態と密着

性の点で素地鉄の異なる晶帯軸をもつ面上に成長した金膜間に、ほとんど差異は認められない。

(3) 電析金膜は、電析を長時間実施しても素地から金膜が自然ハク離することはなく、したがって置換金膜に比べて欠陥部が少ない。

(4) 浴電圧一定で塩酸を添加することにより金膜の成長速度は促進され、メッキ初期段階においての結晶核の数も多くなるものと思われる。

(5) 浴をカクハンすることにより、金はほぼ均一に供給され金膜を形成する。カクハンは樹枝状晶の発達の性状に大きな影響を与える。

(6) 金板状晶と鉄は次のような整合関係を有する。

$$\begin{array}{ll} (001) \text{ Fe} // (001) \text{ Au} \} & (110) \text{ Fe} // (110) \text{ Au} \} \\ [110] \text{ Fe} // [100] \text{ Au} \} & [001] \text{ Fe} // [\bar{1}10] \text{ Au} \} \end{array}$$

(7) 板状晶成長過程で、板状晶上に板状晶と一定の方位配列をもたない析出金微粒子が存在する。

本研究は文部省科学研究費の援助によるものである。

(1970—1—8 受理)

(昭和44年5月本協会第39回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 田辺, 石橋, 本誌, **18**, 41 (1967)
- 2) 田辺, 浦尾, 小倉, 栗原, 本誌, **19**, 217 (1968)
- 3) 田辺, 浦尾, 小倉, 本誌, **19**, 261 (1968)
- 4) 田辺, 浦尾, 本誌, **19**, 265 (1968)
- 5) E.W. Dickson, M.H. Jacobs and D.W. Pashley, *Phill. Mag.*, **11**, 575 (1965)

次 号 予 告

<巻頭言>小川 喜代一 (関東学院大)

<総 説>

有機ハロゲン化合物に対するアルミニウムの挙動に関する研究安 川 三 郎 (新 潟 大)

<研 究>

金メッキ層の物性と結晶構造青 谷 薫 (日本技術開発)
(他4名)

モノカルボン酸によるアルミニウムの陽極酸化および局部腐食福 島 敏 郎 (金 材 技 研)
(他3名)

炎溶射法による半導体チタン酸バリウム皮膜の電気的性質木 村 生 一 (釜 屋 電 機)

無電解金膜の生成機構について田 辺 良 美 (都 立 大)
(他1名)

<技術解説>

カン用 Tin Free Steel の進歩内 田 弘 (新 日 鉄)