研 究

電析金膜の初期析出成長機構

田 辺 良 美*・釜 崎 清 治*

Mechanism of Initial Formation and Growth of Electrodeposited Au-Films

Yoshimi TANABE and Seiji KAMASAKI

The mechanism of initial formation and growth of Au plate crystals on Fe single crystals or polycrystals electrodeposited from hydrochloric auric chloride bath was examined by electron microscopy.

The results obtained were as follows :

(1) The population of nuclei or micro-particles of Au electrodeposited in the initial stage of deposition was about $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. On further deposition, Au micro-crystals were connected one another by feather-like thin plate crystals and were formed into islandshaped or net-work structure.

(2) The Au micro-particles of scores of Å in size gave a spotty diffraction ring pattern and the Au plate crystals gave distinctly arced or spotty arced diffraction pattern.

(3) The stable coherency between the Au plate crystals and Fe substrate was formed when the surface coverage was about 80%. The coherency was as follows :

$$\left. \begin{array}{l} (001)\text{Fe} // (001)\text{Au} \\ [110]\text{Fe} // [010]\text{Au} \end{array} \right\}$$

(4) The plate crystals at the stage of the surface coverage of 85% had many sub-grains of 150~400Å in diameter. With the progress of electrodeposition, the diameters of the sub-grains were increased.

(5) In the plate crystals, there were some Au particles having crystal orientations different from those of the plate crystals.

(6) In the plate crystals, there were observed many microtwins, which contributed to the relaxation of strain in Au plate crystals.

1. 緒 言

先に、体心立方型金属である鉄面上に塩酸々性塩化金酸浴から電解析出させた金膜の、素地との結晶学的関連性ならびに走査型電子顕微鏡による成長形態観察の結果について報告した¹⁾。化学的置換²⁾および無電解³⁾で得られる金膜の生成機構、微細構造などについてはこれまでに報告してきたが、金膜およびその他の金属膜の生成機構に関しては、蒸着膜をとりあげたものが多く⁴⁾、また電気メッキ膜に関しても電気化学的検討または光学顕微鏡観察という巨視的立場からの報告⁵⁾はあるが、これを微視的に検討した結果は少ない。本報では鉄多結晶ならびに(001)単結晶上に電析した金膜の板状晶初期析出成

長機構について電子顕微鏡的に検討した結果を報告する。

2. 実験方法

素地鉄として鉄多結晶および(001)単結晶の完全焼ナマシ材を用い、単結晶の結晶方位の決定は反射電子線回折法で行なった。素地鉄試料は多結晶、単結晶ともに前報¹⁾と同様に Jacquet 液で電解研磨し、水およびエチ

第1表 メッキ浴組成

	塩化金酸濃度 (wt%)	濃塩酸添加量 (cc/100 cc HAuCl ₄)	pH
A	0.15	0	2.2
B	0.15	0.2	1.6
C	0.15	0.8	1.1

*東京都立大学工学部(東京都世田谷区深沢2-1-1)
Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ.

ルアルコールで洗浄後、フロンガススプレーの吹きつけでアルコールを飛散乾燥してただちにメッキ操作に移った。酸性金メッキ浴として前報¹⁾と同一成分の浴が *Finishing Handbook and Directory*⁶⁾ によって紹介されていたが、本実験の目的には不都合であったので、浴組成としては第1表に示したものを使用した。陽極には炭素板を使用し、浴電圧3 Vで0.5~60 s間電析して鉄面上に金を析出させた。メッキ後試料は水、アルコールで洗浄後乾燥した。予備実験の結果0.5~3 s間程度電析した金膜は、金板状晶がまだ完全に素地全面を被覆していず金の未析出部分があること、およびメッキ初期の金膜はハク離のさいに膜の破損が著しいことが確認されたので、カーボンを真空蒸着して支持した後、0.2~10% ナイタルで素地鉄を溶解して金膜を素地からハク離した。ハク離した金膜は、水、アルコールで洗浄後、グリッドメッシュ上にすくいとり、電子顕微鏡観察試料とした。

3. 実験結果および考察

3-1 初期析出段階の金膜

写真1はメッキ液(A)で鉄多結晶上に0.5 s間電析して得た金膜の透過電子顕微鏡像およびその回折像で、電顕像中の黒い粒状コントラストが析出金粒子で、白い地の部分はカーボン膜である。黒いコントラストの析出金粒子はaのように単独に成長しているもの、あるいはbのようにその2個ないし数個の粒子が集合するかまたはcのように連なった形で観察され、単独のものとしては20~80Åの大きさをもっている。bの大きな金粒子はとくに成長の速かったもので、その形状は一定でない。この時、電流密度から計算によって求めた平均膜厚は約25Åであり、Pashley らが行なった銀上に金を電析した場合⁷⁾よりも多少厚い。また電顕像中の単独の金粒子は、核あるいはその成長したものに対応し、b, cの粒子は、核および核の成長したものの融合、凝集したものでこれら析出粒子の密度は約 3×10^{11} , cm⁻²素地被覆率は23%となっている。この密度の値はPashley らの報告⁷⁾、あるいはWalton らのNaCl上に銀を蒸着した場合⁸⁾の値より1ケタ大きな値である。一方、回折像は回折ハン点の連なった回折環となっていて、観察される金微粒子はadatomが凝集して結晶化したものではあるが、それぞれの金微粒子は一定の方位性を持たず、素地の鉄との間に整

写真1 鉄多結晶上に0.5 s間電析して得た金膜の電子顕微鏡像と回折像(メッキ液A)

写真2 鉄多結晶上に0.5 s間電析して得た金膜の電子顕微鏡像と回折像(メッキ液A)

写真3 鉄多結晶上に0.5 s間電析して得た金膜の電子顕微鏡像と回折像(メッキ液A)

写真4 鉄多結晶上に4s間電析して得た金膜の電子顕微鏡像と回折像(メッキ液A)

合関係が成立していないことを示している。回折像の低次回折環の最大幅から、回折に寄与している金粒子の大きさを計算すると約 $50\text{\AA}$ となり、電顕像中のaの微小金粒子の大きさにはほぼ一致している。

写真2、写真3は写真1と同じく多結晶にメッキ液(A)で0.5s間電析して得た金膜で、比較的成長のすすんだ個所の電顕像と回折像である。写真2の電顕像には、初期に析出した微小金粒子が板状のなめらかな金によって連結され、細長く伸びた島状結晶が存在している。また微粒子が単独に成長したと思われる結晶中、あるいはこの島状結晶中には微小双晶による帯状コントラスト(矢印)が観察され、写真1のbで示した結晶粒は、板状の金で連結あるいは近隣のものとう着し成長している。島状結晶の存在密度は約 $8 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ で、このときの被覆率は39%となっており、密度の点で写真1の場合よりも約1ケタ小さな値になっている。

一般に溶液からあるいは蒸着による気相からの結晶成長にさいして、基質上で生成した adatom が拡散、集合して核を形成する。写真1で測定された微小金粒子の密度は、単独のものが数多く存在することからこの核生成密度に近い値を示しているものと思われる。金膜の成長過程において新たな核の生成がないものとすれば、成長の進行に伴って金微粒子の集合体を形成して、その密度は低下する。しかし成長の過程で随時新しい核が素地の未被覆部分に生成するものとすれば、板状晶生成初期において、その成長の進行に伴う密度の低下はほとんどみられないか、あるいは低下の割合は小さなものであろうし、写真2のような析出状態において核に相当する単独金微粒子が島状結晶の間に多数観察されるはずである。電顕像中にはこれに相等する金微粒子はほとんど観察さ

れない。このことから、板状晶成長初期において生成した核は、メッキの進行とともに肥大、う着あるいは板状の金によって連結されて成長し、初期の析出核に相当するような核の新たな生成はほとんどみられないことがわかる。すなわち、島状結晶間の間隔が約 $100 \sim 1000\text{\AA}$ であり、未被覆部分に放電生成した adatom は、この距離の $\frac{1}{2}$ 程度を拡散移動して金板状晶の成長を促す。このことは写真3の電顕像中に、新たな核の生成がほとんど観察されないことから明らかである。

写真2の回折像は、スポッティな回折ハン点からなる回折環となっていて、(111)回折環にアーク状の強度の強い部分が存在し、金膜が素地と一定の方位性をもちはじめていることを示している。すなわち微小金粒子は、う着または板状の金によって連結される過程において、素地上で回転あるいは移動をして素地の鉄と整合関係をもつようになる。

写真3の電顕像では、金膜は島状結晶がさらに成長して網目状の構造として観察される。また電顕像中、黒丸で囲んだ結晶のように、写真1においてbで示した結晶粒からも板状の金が成長してきている。板状晶中には微小双晶による帯状コントラストが観察され、その幅は $20 \sim 50\text{\AA}$ である。この時の被覆率は約53%となっている。

写真3の回折像は、回折ハン点の連なった回折環および(001)Nパターンの円周方向への伸びをもつ回折ハン点から成っている。このことは金膜が素地の鉄と(001)Fe/(001)Au, [110]Fe//[010]Auなる整合関係¹⁾(この整合関係を以後の文中では(001)orientationと表現する)をもつようになったことを示している。しかし(001)Nパターンを形成している回折ハン点は、円周方向に中心角約 8° の伸びをもち、板状晶間にまだ数度の方位のずれがある。

写真4はメッキ液(A)で鉄多結晶上に4s間電析して得られた金膜で、被覆率は約85%となり、板状晶が素地面をほぼ全面おおっている。電顕像には $150 \sim 400\text{\AA}$ 径の円形に近い多角形外形の金粒子が他の部分よりも強いコントラストで観察され、板状晶の厚い部分となっている。この金粒子は、写真1～写真3で大きくしかも強いコントラストで観察された粒子が、そのまま成長したものかあるいは成長過程で板状晶中に新たに形成されたもので、板状晶中で亜結晶粒界を形成している。回折像には、金膜が晶帯軸[001]をもって成長していることを示すNパターンと、回折ハン点の $\langle 110 \rangle$ 方向への伸び、そして $\frac{1}{2} [510]$ に双晶による異常回折ハン点および回折環が存在する。回折像中に(001)Nパターンが生じたことは、素地の鉄と金板状晶との間に(001)orientationが成立していることを示し、回折ハン点の円周方向への

伸びがほとんどみられないことから、方位のずれは消滅している。回折ハン点の $\langle 110 \rangle$ 方向への伸びは、板状晶中に存在する双晶が微小であることを示し、また $\frac{1}{2} \{510\}$ にかなり強い強度で双晶ハン点が生じたことは、板状晶中にかなりの数の双晶が存在することを示している。写真1～写真3の回折像には双晶による異常回折ハン点が観察されないが、これは双晶が非常に微小で数も少なく、しかも双晶を含む板状晶が一定の方位性をもっていないためである。このことから、双晶は金板状晶の成長とともにその数を増すことがわかった。ところで、金板状晶が素地の鉄と整合関係をもって成長するとき、鉄と金の格子間隔の相違によるミスフィット、すなわち (001) orientation の場合で、0.607% のミスフィットがあることから、金膜中に整合ヒズミを生ずる。金板状晶中に生成した双晶は、このミスフィットによって生じたヒズミの緩和に寄与し、板状晶の完成とともに顕著に観察されるようになる²⁾。

3-2 板状晶完成以後の金膜

写真5はメッキ液(B)で鉄多結晶上に5 s間電析して得た金膜の電顕像と回折像で、電顕像には金亜結晶粒が板状晶中に存在し、板状晶がほぼ完成した様子が示されている。亜結晶粒の大きさは $200 \sim 300 \text{ \AA}$ で、Tには幅が約 $20 \text{ \AA}$ の双晶が亜結晶粒をつらぬく形で存在している。また電顕像には D_1 で示すようなモアーレ像が観察され、縞と縞の間隔は約 $18 \text{ \AA}$ である。モアーレとして、平行モアーレ、回転モアーレ、混合モアーレなどを考えると、一般的に次の関係が成立する。ここでDはモアーレ像の縞間隔、 d_1 , d_2 は結晶の格子間隔、 ϵ は回転角 (radian) である。

$$D \simeq \left\{ \frac{d_1 d_2}{(d_1 - d_2)^2 + d_1 d_2 \epsilon^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (1)$$

平行モアーレでは $\epsilon = 0$ 、回転モアーレでは $d_1 = d_2$ となる。写真5の回折像には (001) Nパターン、(310) Nパターンおよび回折環が存在しており、モアーレ D_1 を生じた結晶粒の晶帯軸は [001] であるか、[310] であるか決定できない。そこで平行モアーレであると仮定して (1) 式のDに D_1 の縞間隔 $18 \text{ \AA}$ を、 d_1 に (001) 面および (310) 面の面間隔を代入し、 $\epsilon = 0$ として d_2 を求めると、この d_2 に対応する値の面間隔は金には存在せず、したがって平行モアーレではない。また d_1 , d_2 に (001) 面および (310) 面の面間隔をそれぞれ代入し、この 2

写真5 鉄多結晶上に 5 s 間電析して得た金膜の電子顕微鏡像と回折像 (メッキ液 B)

写真6 鉄多結晶上に 60 s 間電析して得た金膜の電子顕微鏡像と回折像 (メッキ液 A)

つの格子面による混合モアーレとして回転角 ϵ を求めると、数10度という大きな値で、このような回転は金膜の成長過程では考えられない。そこで D_1 のモアーレ像を回転モアーレとし、その回転角を求めると数度から10数度という値を得る。したがってこの D_1 モアーレ像は回転モアーレと考えられる。この結晶の回転は、先に報告³⁾したように、素地鉄と金とのミスフィットによって金膜成長過程に欠陥が生じ、この欠陥部に新たな核が生成して成長するとき、ヒズミの最も少ない状態で成長するためには結晶の回転が必要で、そのために生じたものと思われる。したがってヒズミの緩和には、先に述べた双晶と結晶の回転が寄与している。しかし、この両者の

(a) 明視野像と回折像

(b) (a) の回折像中の (020) 近傍からの暗視野像

写真7 鉄単結晶(001)上に60s間電析して得た金膜の電子顕微鏡像と回折像(メッキ液C)

ヒズミ緩和に対する寄与率の定量的結果は得られなかった。

写真6はメッキ液(A)で鉄多結晶上に60s間電析して得た金膜である。電顕像中の矢印で示した黒い帯状コントラストは、素地鉄の結晶粒界に対応して成長した金膜の粒界である。その幅は約 0.1μ である。この鉄の粒界に成長した金粒子は粒界内部に成長した金粒子よりもコントラストが強く観察され、試料の傾斜観察の結果、このコントラストの差は電子線の吸収の差、すなわち吸収コントラストの差によるもので、素地の粒界に成長した金膜の方が粒内に成長したものより厚いことがわかった。これは素地鉄の粒界が粒内よりも局所的に電流密度が高いため、金膜の成長速度は粒内に比較して粒界部分で速いことを示している。また素地鉄の粒内の金板状晶は $300\sim 700\text{\AA}$ 径の金亜結晶粒におおわれている。これを写

第1図 写真7(a)の回折像の模式図

真1～写真5の亜結晶粒の大きさと比較すると、かなり大きな値となっており、金亜結晶粒は金膜の成長とともに大きくなることを示している。回折像は結晶粒界の三重点(B)付近からの制限視野回折像で、複雑なパターンを与えている。これは晶帯軸の異なる3つのNパターンと晶帯軸の決定しがたい回折ハン点から成り、成長過程においてヒズミを最小にするための複雑な機構で金膜が成長していることを示している。

写真7(a)はメッキ液(c)で鉄単結晶(001)上に60s間電析して得た金膜の明視野像と回折像、(b)は主回折ハン点(020)とその近傍の $\frac{1}{3}(150)$, $\frac{1}{3}(150)$ の指数をもつ双晶ハン点からの暗視野像である。回折像の模式図を第1図に示す。明視野像のAと暗視野像のAが対応し、[001]方位をもつ結晶で双晶を含む金粒子が、明視野像では{111}面がBragg反射を起こして黒いコ

ントラストで観察され、暗視野像では逆に白いコントラストで観察されている。暗視野法による観察の結果、金膜の成長に伴って板状晶中には多くの双晶が存在し、ヒズミの緩和に寄与していることが確認された。また(b)の暗視野像中の{111}面でBragg反射して生じた白いコントラストは、ラセン成長機構を示唆するような干涉縞を示している。これらの干涉縞はその他種々な様相を示し、非常に複雑であり双晶の構造が単純でないことが予想される。金属蒸着粒子のエピタクシャル成長をとりあげた井野⁹⁾は、蒸着金属粒子が[111]方位あるいは[001]方位の核を中心として、内部に多数の双晶をもつ多面体いわゆる多重双晶粒子の存在を報告しているが、本実験に関する限りでは、この複雑なコントラストが多重双晶によるものであるとは断定できない。写真7の回折像には(001)Nパターン、双晶ハン点および回折環が観察

される。この回折環は、写真4～写真6にも観察され、金板状晶中に板状晶と結晶方位を異にする金粒子が存在することを示している。

4. 結 論

塩酸々性塩化金酸浴から、鉄多結晶ならびに鉄単結晶(001)に浴電圧3Vで電析して得た金膜の初期析出成長機構について、電子顕微鏡の直接透過観察および電子線回折を行なって検討し、次の結果を得た。

(1) 塩化金酸0.15%, 塩酸無添加のメッキ浴で電析したとき、初期に生成する核密度は約 $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であった。

(2) 初期析出微小金粒子は、板状の金によって連結され、島状構造から網目状構造に成長していく。

(3) メッキ初期に観察される数 $10\text{\AA}$ の大きさの金微粒子は、素地の鉄と一定の方位性を示さないが、なめらかな板状の金の成長に伴って方位のずれは減少し、整合性をもつようになる。整合関係は次の通りであった。

(4) 板状晶と素地鉄との整合関係は、板状晶がほぼ完成する時点で成立し、各結晶間の方位関係の角度のずれがほとんどなくなる。

(5) 素地の鉄と金との間に生ずるミスフィットにより、金膜中にヒズミが生ずる。このヒズミの緩和のために金板状晶中には微小双晶が存在し、板状晶の成長とともにその数を増す。ヒズミ緩和には結晶の回転も寄与する。

(6) 金膜の回折像には、金板状晶と素地鉄との整合関係を示すNパターンが観察されたが、回折環も存在し、金膜中には板状晶と結晶方位を異にする金粒子も存在する

(7) 板状晶中に観察される亜結晶粒は、板状晶の成長

にしたがって大きくなる。また素地鉄の粒界に対応する部分では、板状晶の成長が粒内よりも速い。

(昭和44年5月、本協会第39回学術講演大会、昭和45年5月、第41回学術講演大会にて一部発表)

(1970—7—28 受理)

文 献

- 1) 田辺良美, 釜崎清治, 本誌, **21**, 280 (1970)
- 2) 田辺良美, 浦尾亮一, 小倉俊昭, 栗原利家, 本誌, **19**, 217 (1968), 田辺良美, 浦尾亮一, 小倉俊昭, 本誌, **19**, 261 (1968), 田辺良美, 浦尾亮一, 本誌, **19**, 265 (1968)
- 3) 田辺良美, 松林 宏, 本誌, **21**, 335 (1970)
- 4) G.O. Krause, J. Appl. Phys., **37**, 3691 (1966), G.O. Krause, J. Appl. Phys., **37**, 3694 (1966), G.A. Bassett and D.W. Pashley, J. Inst. Met., **87**, 449 (1958), J.G. Allpress and J.V. Sanders, Phil. Mag., **9**, 645 (1964), W.A. Jesser and J.W. Matthews, J. Crystal Growth, **5**, 83 (1969)
- 5) A. Damjanovic, Plating, **52**, [10], 1017 (1965), E. Budewski, W. Bostanoff, T. Witanoff, Z. Stoinoff, A. Kostzewa und R. Kaischew, Electrochimica Acta, **11**, 1697 (1966), Joseph B. Kushver, J. Electrochem. Soc. **112**, 413 (1965), N.A. Pangarov, Electrochimica Acta, **7**, 139 (1962)
- 6) Finishing Handbook and Directory, p. 57 (1962)
- 7) E.W. Dickson, M.H. Jacobs and D.W. Pashley, Phil. Mag., **11**, 575 (1965)
- 8) D. Walton, T.N. Rhodin, R.W. Rollins, J. Chem. Phys., **38**, 2698 (1963)
- 9) 井野, J. Electron Microscopy, **18**, 237 (1969)

「金属表面技術協会会員名簿」(昭和44年度版) 発行

本協会では会員名簿を発行いたしました。

残部がございますので、入手ご希望の向きは至急お申し込み下さるようお願いいたします。

◎頒 価 会員 600円 発送手数料 150円 (計 750円)
一般 1,200円 〃 〃 (計 1,350円)

◎申込方法 氏名, 送付先を明記のうえ, 代金(現金書留又は小切手)を添えて下記にてお申し込み下さい。
(電話でのお申し込みはご遠慮願います)

申 込 先 東京都千代田区神田岩本町2 共同ビル 金属表面技術協会 名簿係 [Tel. 東京 (03) 252—3286]