塩酸酸性塩化金酸浴による電析金膜の 電子顕微鏡観察

田 辺 良 美*・釜 崎 清 治*

Electron Microscopic Examination of Au Films Electrodeposited from Hydrochloric Auric Chloride Baths

Yoshimi TANABE and Seiji KAMASAKI

The effects of hydrochloric acid on Au films, which had been electrodeposited on Fe substrate from hydrochloric auric chloride baths, were examined by electron diffraction and direct electron microscopic observation.

The following results were obtained :

- (1) The coherencies between the Au plate crystals and Fe substrate were the same as the results in the previous paper.
- (2) The growth rate of Au films was accelerated by addition of hydrochloric acid to the auric chloride bath.
- (3) The addition of hydrochloric acid was effective in cleaning of Fe substrate, owing to its removing action of oxide films, etc. on its surface. Accordingly, the Au films electrodeposited from the bath, containing 20cc HCl/100cc HAuCl₄, consisted of good single crystals, and the continuity of the film was also improved.

1. 緒 言

純鉄面上に塩酸酸性塩化金酸浴を用いて金を電析した場合、金膜は初期析出微小粒子、島状構造そして網目状構造へと順次成長して金板状晶が完成され、さらに十分な電析を行なった金膜には、板状晶との密着性のよくない針状晶あるいは樹枝状晶が板状晶上に成長することを報告した^{1),2)}。

本報では既報のメッキ浴にさらに濃塩酸を添加し、低pH 浴による金膜の初期析出状態および単結晶性などについて、金膜の電子線回折と電子顕微鏡直接観察を行なって検討した結果を報告する。

2. 実験方法

素地金属として純鉄単結晶(001)および多結晶圧延板の完全焼ナマシ材を使用した。これをメッキ前処理として Jacquet 液で電解研磨を行ない、水、アルコールにてすばやく洗浄後、フロンガススプレーで速乾した。メッキ浴組成およびメッキ条件を第1表に示した。陽極には炭素板を使用して、浴電圧3Vで電析を行なった。メッキにさいしては、析出初期段階に金の置換析出が電析

と同時に生ずるのをなるべく避けるため、陰極をメッキ液に侵入させると同時に通電するようにし、また陰極をメッキ液から引き抜いて電析を終了させ、すばやく水、アルコールで洗浄し乾燥した。このため最初にメッキ液に入る陰極部分と最後に入る部分では、金膜の成長に若干の差が生じることが考えられるので、電顕試料はすべて素地鉄の中央部分に析出成長した金膜を使用することにした。メッキ後、金膜支持のためにカーボン蒸着を行ない、これを0.2～5% ナイタル中に浸セキして金膜を

第1表 メッキ浴組成およびメッキ条件

メッキ液名	HAuCl ₄ (wt%)	HCl (cc/100cc)	pH
A	0.15	0	2.2
B	〃	0.2	1.6
C	〃	0.8	1.1
D	〃	2	0.7
E	〃	5	0.3
F	〃	10	<0.3
G	〃	20	≪0.3

陽 極；炭素板

浴 電 圧；3V

浴 温；室温

カクハン；50r.p.m(マグネット・スターラー)

* 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.

素地鉄からハク離し、アルコール中でマイクロメッシュ上にすくいとして電子顕微鏡の直接観察と電子線回折を行なった。多結晶素地上的金膜の電子線回折には視野制限回折法を用い、それぞれの素地結晶粒上の金膜からの回折像を得た。

3. 実験結果および考察

3-1 金膜の電子線回折

第2表はメッキ液A～Gで0.5s～5s電析して得た金膜の比較的低指数方位に成長したものの、電子線回折結果をまとめたものである。表中第2欄の時間は電析時間の経過を示したものであり、回折像結果欄中の矢印は金膜回折像の推移を示している。すなわちメッキ液Aの場合、0.5s電析した金膜は結晶性ではあるが、素地鉄と一定の整合関係が成立していないことを示すデバイ・シェラー回折環を与えた。メッキの進行とともに金膜は素地鉄と整合関係をもつようになり、回折像にはNパターンが観察されるようになる。メッキ液Aの場合には、メッキ時間の経過とともに回折像中の回折環の強度は相対的に弱くなり、金膜の成長にしたがって一定方位をもたなかった初期析出粒子が再配列を起こし、素地鉄との整合性を増したことを示している。しかし板状晶完成後もなおNパターンとともに回折環が観察され、金膜中に板状晶と方位を異にする粒子が存在することを示していた。メッキ液がB、Cなどではメッキ時間の経過による回折像の変化は、メッキ液Aの場合と同様の傾向を示した。しかしメッキ液がB、C、……Gと低pH、すなわち塩酸添加量が増加するにしたがって、0.5sの電析においても回折像中での回折環の強度は弱くなり、Nパターンが顕著に観察されるようになった。そしてメッキ液Gでは、0.5s電析した金膜の回折像にはNパターンだけが観察され、メッキ時間の経過にしたがい板状晶が成長した過程でもNパターンのみが観察された。このことは塩酸の添加によって析出初期段階に、素地鉄格子の方

写真1 純鉄単結晶(001)上にメッキ液Fで30s電析して得た金膜の電子線回折像

位配列の影響を受けた単結晶性のよい膜が生成することを示している。

写真1は純鉄単結晶(001)上にメッキ液Fで30s電析して得た金膜の電子線回折像である。この回折像は金板状晶からの晶帯軸[001]のNパターンを与えており、素地鉄面が(001)面であることから、素地鉄と金板状晶の間には(001) Fe// (001) Auなる整合関係が成立していることがわかる。メッキ液A～Gで(001) Fe面上に電析して得た金板状晶の電子線回折を行ない検討した結果、金膜はいずれも晶帯軸[001]のNパターンを生じ、メッキ液A～Gの金膜に関して上記の関係が成立していた。この結果は先の報告¹⁾で得た素地鉄と金膜の間に存在した整合関係が成立していることを示している。

鉄の(001)面に金の(001)面が平行に成長する場合、もっともミスフィットが小さい結晶の方位関係は、前報¹⁾で報告したように鉄の[110]方向と金の[010]方向を一致させた[110] Fe// [010] Auという関係で、このときのミスフィットは[100] Feと[110] Auおよび[010] Feと[110] Auについて、ともに約0.628%である。また(110) Fe// (110) Auの場合の方位関係は[001] Fe// [110] Auであり、このときのミスフィットは[001] Fe、[110] Auに対して約0.628%、[110] Fe、[001] Auに対して約0.617%となっている。

素地鉄に多結晶を使用した場合、それぞれの素地鉄結晶粒方位の影響を受けて成立しており、高指数方位に成長した金膜も得られた。こうした高指数方位金膜はメッキ液F、Gなどの塩酸添加量の多い浴からのものでは、低指数方位金膜と同様、回折像中にNパターンのみが観察されるものが多く、単結晶性の向上がみられた。しか

第2表 初期電析低指数方位金膜からの電子線回折像

メッキ液名	pH	メッキ時間	回 折 像				
			0.5	1	2	3	4 5 (s)
A	2.2		Ring -----> N pattern + Ring				
B	1.6						
C	1.1						
D	0.7		----- become weaker ----->				
E	0.3						
F	<0.3						
G	<<0.3		N pattern -----> N pattern				

し強度は弱いというものの、回折環が共存している金膜もあった。

素地鉄結晶が高指数方位をもつときの金膜との整合関係については不明であるが、どのような関係が成立したとしても、素地鉄と金とのミスフィットは $(001)\text{Fe} // (001)\text{Au}$, $(110)\text{Fe} // (110)\text{Au}$ などの関係に比べると大きいものであろう。またミスフィットを考えると、素地鉄面および金膜面上でのいろいろな方向について検討する必要があり複雑である。高指数方位に関する整合関係をこのようなミスフィットの大きさを1つの目安にして考えてみると、 (001) , (110) 面のような低指数方位の場合にみられた、同一指数面が互いに平行になるといった単純な関係でなく、同一指数素地表面上に種々の方位の金膜が成長するというような複雑な関係が存在することが予想される。電子線回折の結果を考えあわせると、塩酸添加が高指数方位金膜の単結晶性向上に効果的であるとはいえ、目的とする高指数方位の単結晶金膜を鉄面上に生成することはたいへん困難な問題であろう。

ところで高指数方位金膜からの回折像のなかで回折環の観察されるものは、2種類以上のNパターンが共存しているもの、あるいは実際の成長方位が回折像中のNパターンが示唆する方位から数度傾いた金膜がほとんどであることが、金膜傾斜実験の結果わかった。このことは、高指数方位の単結晶膜を得る条件の1つとして、素地鉄面を目的指数面に正確に切り出して使用することの必要性を示唆するものであろう。

3-2 金膜の電子顕微鏡観察

写真2, 3は純鉄多結晶上にメッキ液Dとメッキ液Gで0.5s電析して得られた金膜の電顕像と回折像である。前報²⁾で報告したように塩酸酸性塩化金酸浴からの金膜は、初期析出核に相当すると思われる微小金粒子が、電析時間の経過とともに島状から網状構造へと成長して板状晶を完成した。写真2の電顕像は濃塩酸2cc/100cc添加した浴から得た金膜で、島状から網状構造へと成長する中間段階の成長過程を示している。メッキ液G, すなわち濃塩酸を20cc/100cc添加した浴で0.5s電析した場合には、写真3に示したように金板状晶はほぼ完成し、素地鉄面上をおおっている。またメッキ液A, メッキ液B, メッキ液Cで0.5s電析した場合、金膜は初期析出微粒子あるいは島状構造をしており、メッキ液E, メッキ液Fからの金膜は網状構造に近い構造をしていて、板状晶は完成されていなかった。

写真2 純鉄多結晶上にメッキ液Dで0.5s電析して得た金膜の透過電子顕微鏡像と電子線回折像

写真3 純鉄多結晶上にメッキ液Gで0.5s電析して得た金膜の透過電子顕微鏡像の電子線回折像

このことはメッキ液中の塩酸添加量の増加にしたがって、金板状晶の初期析出成長速度が大となることを示している。回折像は第2表に示したように、メッキ液Dでは回折環と (111) 回折環上に強度の強い部分が観察されるだけでNパターンは観察されないのに対して、メッキ液Gでは晶帯軸 $[001]$ のNパターンがはっきりと観察され、塩酸添加により初期析出金膜の単結晶性はよくなっている。したがって第2表および写真2, 3の結果をまとめると、初期析出金膜は塩酸添加により金膜の成長速度が促進され、しかも単結晶性が良くなるという結果が得られる。しかし気相からの結晶成長の場合、エピタキシー温度以上の実験で蒸着膜の単結晶性と蒸着速度について検討した Sloopeら³⁾の結果では、下地温度が低

い場合には蒸着速度の遅いものほど単結晶性がすぐれていた。

電解研磨して得た素地鉄表面の反射電子線回折像は、素地鉄の回折像を与えていたが、その研磨面作製過程から考えて、素地上には電子線回折像に寄与しない程度の異質皮膜層の存在が考えられる。塩類溶液からの結晶成長では前報¹⁾において述べたように、常温において電析した金膜は素地鉄と結晶学的関連性をもっていることを示し、塩類溶液からの電析のさい、素地鉄表面の状態が 10^{-5} mmHg 程度の真空中における蒸着の場合の、エピタキシー温度に保たれた基質表面の状態と類似性を持つと考えられる。したがって本実験の場合にも、塩酸添加によって素地鉄表面の状態に変化がないものとするれば、成長速度と膜の単結晶性との間には Sloope³⁾の結果があてはまるはずである。しかし前述の結果はこれと逆の結果を与えているが、塩酸添加量の変化に注目し、初期析出段階での金の置換析出する可能性についても検討する必要がある。

塩類溶液、気相を問わず基質上への結晶成長の場合、基質表面の清浄度は成長層の単結晶性への重要な因子の1つであり、清浄面に形成された初期析出成長核は、adatom の結晶化による成長にしたがって基質結晶の格子エネルギーの影響をうけるようになる。したがって素地鉄面上の酸化皮膜層などの存在は、初期析出金膜と素地鉄との結晶学的関係に複雑な影響を与え、金膜の内部構造にも好ましくない結果をもたらすであろう。塩酸の添加は、こうした酸化皮膜層などの除去作用をもっている。

写真3の電顕像中のリボン状の黒いコントラストは、試料のペンドコンターで大きさ $80 \sim 250 \text{ \AA}$ の円形の黒いコントラストは金亜結晶粒であり、板状晶中にはその他の回折コントラストはほとんど観察されない。井野⁴⁾の蒸着膜に関する実験によると、 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ mmHg という超高真空にして素地表面の脱ガスを行なって清浄化を行なった場合に、写真3のような回折コントラストの少ない単結晶性の膜が生成しており、また Sloope³⁾らは、基質の予備加熱をして表面の清浄化をはかることが有効であると報告している。写真3の電顕像は井野、Sloopeらの結果のように、生成した金膜が比較的清浄な素地上に成長したものであることを示し、塩酸の添加により素地表面の酸化物などが破壊除去されることを裏づけている。

またメッキ液Gに相当する塩酸酸性塩化金酸浴に鉄を浸セキして得た初期析出置換金膜の電子線回折の結果、塩酸による酸化皮膜などの除去により、単結晶性のNパターンが得られた。したがって電析のときに金の置換析出がたとえ生じたとしても、塩酸酸性浴で $\text{pH} \ll 0.3$ のようなメッキ浴では析出初期段階の金膜の単結晶性には大きな影響をもたないことがわかった。

以上のことから、塩酸添加による金膜単結晶性の向上には、塩酸による酸化皮膜などの除去という素地表面の清浄化が大きく寄与しているものと思われる。また写真3の電顕像からもわかるように、金膜の連続性という点に関しても塩酸の添加が有効であることがわかった。

4. 結 論

種々 pH に調整した塩酸酸性塩化金酸浴から、鉄面上に電析して得た初期析出金膜の電子線回折と電子顕微鏡観察を行ない塩酸添加の影響、とくに金膜の単結晶性への効果を中心に検討しつぎの結果を得た。

(1) $\text{pH} \ll 0.3 \sim \text{pH} 2.2$ の塩酸酸性塩化金酸浴からの金膜と素地鉄との整合関係は、前報¹⁾と同様でありつぎのようであった。

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

(2) 濃塩酸の添加は素地鉄面上の酸化皮膜層などを破壊除去し、素地面の清浄化に有効であった。

(3) 塩酸添加量が増加した浴、すなわちより低 pH 浴からの初期析出金膜ほど単結晶性は向上しており、しかも膜の連続性という点でもすぐれたものが得られた。

(4) 塩酸添加により金膜の成長速度が増加した。

(1972—3—23 受理)

(昭和45年5月、本協会第41回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 田辺良美, 釜崎清治, 本誌, **21**, 280 (1970)
- 2) 田辺良美, 釜崎清治, 本誌, **22**, 54 (1971)
- 3) B. W. Sloope and C. O. Tiller, J. Appl. Phys., **32**, 1331 (1961)
- 4) S. Ino, D. Watanabe and S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan, **19**, 881 (1964)