研 究

KCN 浴による電析金膜の成長と構造に関する 電子顕微鏡的研究

——フェライトおよびセメンタイト上への金の電析——

釜崎 清治*・田辺 良美*・松本 行雄*

Electronmicroscopic Investigation on Growth and Structure of Au Films Electrodeposited from KCN Bath

——Electrodeposition of Gold on Ferrite and Cementite——

Seiji KAMASAKI, Yoshimi TANABE and Yukio MATSUMOTO

Gold was electrodeposited from KCN bath on spheroidized 0.88% carbon steel. The nucleation of cementite region occurred later than that of ferrite region, and the number of nuclei formed on the former was smaller than that on the latter. However, the lag-time for the nucleation of cementite was shortened and the number of nuclei of these regions increased by the electrodeposition under a high current density. The nuclei of the both regions grew up independently with each other; they formed an insular and net-work structures, and finally, made up continuous films. The electron diffraction pattern of Au plate crystals electrodeposited on ferrite under a low current density gave rise to an *N*-pattern and a weak Debye-Scherrer ring; while, that of Au plate crystals on cementite consisted of only a Debye-Scherrer ring. The electrodeposition under a high current density was effective for improvement in Au film's epitaxy, and the Au plate crystals formed on ferrite made up good single crystals; while those formed on cementite had a tendency to be arranged in one orientation.

1. 緒 言

2 相以上が共存する素地上へ金属を電析したさいの析出成長過程を知ることは、結晶成長機構をより一般的に把握するために必要なばかりでなく、実用上からも重要な問題である。Fe-C 系合金上への電析膜を電子顕微鏡観察した報告¹⁾はあるが、核生成およびエピタキシなど詳細は不明である。

本研究は 2 相共存組織として Fe-C 系のフェライト、セメンタイト共析素地を使用し、(1)固溶体 α -Fe 上への析出成長、(2)金属間化合物 Fe_3C 上への析出成長をそれぞれ明らかにするとともに、(3) α -Fe, Fe_3C 共存による析出膜への影響を調べる目的で行なった。

2. 実験方法

2-1 素地試料およびメッキ前処理

供試材は通常のパーライト組織をもった共析鋼圧延板(化学分析値, C: 0.88%, Si: 0.29%, Mn: 0.28%, P: 0.011%, S: 0.006%/大きさ 10mm×20mm×0.1

mm)で、これを740°C、2 h 保持後(真空度約 5×10^{-5} mmHg)、10°C/h で550°Cまで徐冷し、その後常温まで炉冷してセメンタイトを球状化した。球状化処理はセメンタイト結晶粒面積を2次的に広くし、電子線回折のさいにフェライト上に析出した金膜からの回り込み現象による情報の複雑化を避けるために行なった。メッキ前処理には Jacquet 液で電解研磨を行ないすばやく流水にて研磨付着物を取り除き、つづいて純水、アルコールで十分に洗浄した後、フロンガス・スプレーでアルコ

Table 1 Current density, current efficiency and formation rate of Au adatom

	Current density	Current efficiency	Formation rate of Au adatom
1	0.5A/dm ²	50.3%	$1.57 \times 10^{16} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
2	2 A/dm ²	16.2%	$2.02 \times 10^{16} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
3	8 A/dm ²	4.6%	$2.30 \times 10^{16} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
4	15 A/dm ²	2.7%	$2.53 \times 10^{16} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

* 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.

ールを飛散させ乾燥した。

2-2 メッキ条件および試料の観察

メッキ浴組成およびメッキ方法は前報²⁾と同様で、浴温65°Cで定電流法によりメッキを行なった。表1に陰極電流密度と電流効率、そして計算により求めたadatom生成速度を示した。メッキ後金膜上にカーボンの真空蒸着を施してからカミソリにより金膜に2mm×2mm程度の条コンを軽く入れ、これを0.2~10% ナイタル中に浸して金膜をハク離した。ハク離した金膜はエチルアルコール中で十分洗浄し、マイクログリッドを張ったシートメッシュ上にすくいとり電子顕微鏡による透過観察と電子線回折を行なった。金膜表面形態の観察は走査型電子顕微鏡の二次電子線像を利用した。

3. 実験結果および考察

3-1 初期核生成について

図1に0.5A/dm²で電析した初期析出金膜の電顕像と回折像を示した。(a)は0.5s, (b)は8s, (c)は15s, (d)は30s電析した金膜で、(b)の回折像は黒丸の領域からの視野制限回折像であり、電顕像中の α で示した個所は素地フェライトに、Ce個所はセメンタイトに対応してい

る。図1(a)のフェライト上には微小粒子の生成が認められるがセメンタイト上には金の析出は観察されない。図1(b)に示したようにセメンタイト上への金の析出はフェライト上に比して遅れ、8~30sの電析を必要とした。初期析出粒子の構造はほぼ円形をした板状三次元構造で、フェライトおよびセメンタイト上への成長は純鉄上への電析の場合²⁾と同様に三次元的板状核の生成によることがわかった。フェライト上への核生成は0.5~1sの電析で達成され最大核密度は $1.4 \sim 1.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ で純鉄上への電析の場合³⁾とほぼ等しく、またセメンタイト上のそれは約 $1.2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ で両者に大きな差はなかった(表2)。フェライトとセメンタイト上への核生成に要する電析時間の大きなひらきは、セメンタイトが金属間化合物でフェライトに比べ大きな電気抵抗を有しており、フェライトとの共存下でフェライトに電流が集中すなわち金adatomの放電が集中したためと考えられる。電析初期に電顕で観察される程度の大きさの核生成がセメンタイト上にないことから、放電がすべてフェライト上で行なわれると仮定し素地表面上のフェライト、セメンタイトの量比にテンビン関係を利用して単位面積当たりのadatom生成速度を計算すると、約 $1.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ と

Fig 1 Sequence of growth of Au electrodeposited at 0.5A/dm² on ferrite (marked with α in photographs) and cementite (marked with Ce in photographs).

なる。これは純鉄上への0.5A/dm²の電流密度での生成速度にきわめて近い値であり、セメントタイト上への核生成の遅れがフェライトへの放電の集中によることを裏付けている。しかしセメントタイト上へ生成した核の最大密度は、フェライト上への値に比べ放電量の差から期待されるほどの差はない(表2)。最大核密度は同一物質上での核生成においては、析出速度および素地温度に依存⁹⁾しており、また最大核密度と生成 adatom の固体表面上での拡散距離の間には次式が成立する⁴⁾。

$$n_{max} = \frac{1}{d^2} = [exp(Q_{sd} - Q_{ad})/kT]/a_0^2 \dots\dots (1)$$

ここで n_{max} : 最大核密度, d : 表面拡散距離, Q_{sd} : 表面拡散の活性化エネルギー, Q_{ad} : 素地との結合エネルギー, k : ボルツマン定数, T : 素地温度, a_0 : adatom の単位表面移動距離。

本実験の場合フェライト、セメントタイトとも同一温度であるから、フェライト上への析出速度でセメントタイト単独素地上に電析を行なえば、最大核密度はフェライト上の値より大となり adatom の表面拡散距離 d は小さくなるだろう(3-4参照)。本実験においては、 a_0 としては Fe 原子間の距離をとれば良いから、(1)式においてこれは a_0 の減少あるいは $Q_{sd}-Q_{ad}$ の増加を意味する。フェライトの場合 a_0 は 2.48~2.87Å 程度、セメントタイトで 2.49~2.68Å⁵⁾ であり両者に大きな違いはない。したがってセメントタイト上での n_{max} の増加は主として $Q_{sd}-Q_{ad}$ の増加によるものと推定され、セメントタイト結晶中の6個の Fe 原子による三方柱に囲まれた C 原子が Au adatom の表面拡散の障害となっているものと思われる(Q_{ad} は一定と考えられるから、 Q_{sd} の増加を意味するのであろう)。

セメントタイト上への核生成に要する電析時間はセメントタイト結晶粒の素地面上での面積に関係し、広い面積のセメントタイトに対して短く、狭いものに対して長時間の電析を必要とした(図1(b), (c))。初期析出核が数10Å程度に成長し実際に観察されるまでの時間(lag time⁶⁾と呼ばれる)は過飽和度に依存⁷⁾しており、温度一定の場合には電流密度すなわち放電量に関係する。実験結果は

セメントタイト面積が広いものほど lag time が小さくなっており、広い面積のセメントタイト上への放電量が狭いものに比べて多いことを示している。また電顕像に観察されるようにフェライト、セメントタイトの境界付近で金の析出量が多い。これはメッキ前処理としての電解研磨のさい、両相の研磨速度の違いによりわずかな凹凸が生じたことによる境界への放電の局所的集中や局部電池の構成による放電量の増加などによるものであろう。

3-2 金膜の成長過程とエピタキシについて

成長過程における金膜方位配列の推移はフェライト上への金膜については純鉄の場合²⁾と同様であった。しかし、板状晶完成後も図1(c)にみられるような回折環が残存し、方位性の整っていない結晶の共存があった。フェライト中にはごく微量ではあるが C 原子などが固溶しており、こうした C 原子の固溶による局所的なヒズミの影響を受けたためであろう。またフェライト上に成長した金膜の回折像にはそれぞれの素地結晶粒に対応して、<100>, <110>, <211>, <310> 晶帯軸などの N 回折ハン点図形が観察され、金膜の成長方位が素地結晶粒方位の影響を受けることを示していた。

一方、セメントタイト上の金膜の成長方位は、回折環上に強度の強い部分が現われてくるとはいえ、金膜の素地被覆率に関係なく回折環を与え多結晶性の強い膜であった。これはセメントタイトが斜方晶系に属し、その単位格子中に12個の Fe 原子と4個の C 原子をもち Fe 原子の配列が簡単なパッキングの良い構造でない^{5), 8)}ということに起因しているもので、特に Fe 原子中に配置した C 原子が融合、凝集のさいの金膜の再配列に対して大きな障害となっているものと思われる。

3-3 金膜の微細構造について

図1(d)にフェライト上に生成した板状晶の電顕像と回折像を示した。電顕像中には双晶(写真中T)、モアール像(写真中D)が観察される。双晶の長さば250~800Å程度で純鉄上の場合と同程度であった。モアール像は解析の結果、回転モアールで、マトリックス結晶とその上に析出した粒子の方位の回転角は約1~3°であった。また電顕像中の矢印は転位像で、試料傾斜(0~10°)を

Table 2 Maximum value of nucleus density, lag-time of nucleation and electrodeposition period required to complete a continuous film

Current density	On cerrite		On cementite		
	Maximum value of nucleus density	Electrodeposition period required to complete a continuous film	Maximum value of nucleus density	Lag-time of nucleation	Electrodeposition period required to complete a continuous film
0.5 A/dm ²	1.4~1.5×10 ¹¹ cm ⁻²	about 30 s	1.1~1.2×10 ¹¹ cm ⁻²	8~30 s	60~90 s
2 A/dm ²	3.0~3.2×10 ¹¹ cm ⁻²	about 10 s	1.7~1.9×10 ¹¹ cm ⁻²	5~10 s	40~60 s
8 A/dm ²	3.4~3.5×10 ¹¹ cm ⁻²	about 8 s	2.1~2.3×10 ¹¹ cm ⁻²	3~5 s	30~50 s
15 A/dm ²	—	about 5 s	2.5~2.8×10 ¹¹ cm ⁻²	2~3 s	30~40 s

Fig 2 Change in fractional area covering substrate (a) and mean thickness of gold film (b) electrodeposited on ferrite with electrodeposition time.

行なった電顕像による測定では転位密度は約 $3 \sim 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。フェライト上の金膜には亜粒界の形成も認められたが、微細構造として観察される格子欠陥、モアーレ像などの密度は純鉄上の場合と同程度であった。セメンタイト上の金膜に関しても同様であった。

3-4 金膜の析出成長に及ぼす電流密度の影響

種々の電流密度で電析したさいの最大核生成密度、lag time およびメッキ開始から被覆完成までに要する時間（被覆完成時間と呼ぶ）を電顕像により測定し、その結果を表2に示した。電流密度 15 A/dm^2 による電析ではフェライト上への析出はきわめて速く、0.5 s 以下の短時間で核生成は最大値となり、正確な測定ができなかったためこの値は省略した。しかしフェライトおよびセメンタイト上への核生成はいずれも電流密度の増加にしたがって密度を増し、セメンタイト上への核生成の lag time は短縮された。各電流密度における両相それぞれへの adatom 生成速度を求めることはできないが、電流密度の増加にしたがって放電量が増加することは容易に想像されるところであり、セメンタイト上への核生成の lag time の短縮はセメンタイト上への放電速度の増大を裏付けている。こうした放電速度の増加による最大核生成密度の増加は、両相への核生成が純鉄上の場合と同様、adatom の集合によって形成される安定クラスターの生成速度に依存していることを示すものである。

電流密度 0.5 A/dm^2 による電析でフェライト上への被覆完成時間は約 30 s、 15 A/dm^2 でのセメンタイト上では約 30~40 s と近いことから、 15 A/dm^2 での電析におけるセメンタイト上への adatom 生成速度は、 0.5 A/dm^2 でのフェライト上への速度と同程度か若干小さいものであろう。 0.5 A/dm^2 の電析によるフェライト上での最大核生成密度は $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、 15 A/dm^2 でのセメンタイト上でのそれは $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であり（表2）、同一の adatom 生成速度でフェライト、セメンタイトそれぞれに電析した場合には、セメンタイト上への核生成密度が高いことを示している。

3-2 で述べたようにフェライト、セメンタイト共存組織上への電析においては、両相への析出量に大きな違いがあるためメッキ膜厚に不均一が生じる。図2(a)(b)にフ

ェライト上に析出した金膜の電析時間に対する素地被覆率と平均膜厚の関係を示した。平均膜厚はセメンタイト上への析出を無視し、試料有効面積を $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3C 量のテンピン関係により補正して計算³⁾ したものである。金の密度は 19.3 g/cm^3 とした。セメンタイト上への核生成が認められない lag time 間のセメンタイト上への放電量は非常に少ないと考えられるから、この間のフェライト上金膜の厚さは図2(b)の平均膜厚に近似することができる。各電流密度においてセメンタイト上への核生成が認められる時点のフェライト上金膜の平均膜厚は 0.5, 2, 8, 15 A/dm^2 に対してそれぞれ約 125, 80, 50, 35 Å であった (lag time の短時間側の時点の厚さ)。このことは高電流密度電析がセメンタイト上への核生成を容易にするだけでなく、フェライト、セメンタイト両相に析出する金膜の厚さの差を小さくしメッキ面の平滑性を向上させる効果のあることを示している。

ところで図2(a)は被覆速度が電析初期段階に大きく、メッキの進行とともに低下することを、また図2(b)は同一被覆率に対する平均膜厚は高電流密度の場合ほど小さいことを示している。これは前報³⁾ の結果と一致し、フェライト上への金膜が初期段階において方位配列を整えるための再配列が容易になったことを意味している。図3は 15 A/dm^2 で 4 s 電析した金膜の電顕像と回折像で (a)の回折像はフェライト上金膜、(b)回折像はセメンタイト上への金膜からの視野制限回折像である。フェライト上への金膜は比較的平滑で薄く、しかも単結晶性は改良されている。同様のことがセメンタイト上金膜にも期待される。図3(b)の回折像には明確な回折ハン点が観察され、金膜の方位配列が整ってきていることを裏付けている。しかし被覆完成後も回折像には回折環が残存し、セメンタイト上金膜の単結晶性はフェライト上金膜に比べて劣っていた。また1つのセメンタイト結晶粒上の金膜からの回折像は1つのN回折ハン点図形と回折環から構成されているのが一般的で、N回折ハン点図形としては晶帯軸 $[211]$, $[110]$, $[100]$, $[310]$ など種々のものが観察された。3-1, 3-2 で述べたとおりセメンタイト上金膜の成長はフェライト上とはまったく独立した形で成長（フェライト上金膜が架橋するようにしてセメンタイト

Fig 3 Electron micrograph and diffraction patterns of Au film electrodeposited under 15 A/dm² for 4 sec.

- (a) Diffraction pattern of Au film electrodeposited on ferrite.
(b) Diffraction Pattern of Au film electrodeposited on cementite.

上を被覆するような成長形式でない) しており, 上記のことと考えるとセメンタイト上金膜の成長方位も素地セメンタイト結晶方位の影響を受けているものと考えられる。

3-5 金膜表面形態の観察

図 4 (a)~(d)は電流密度 0.5 A/dm² で電析した金膜表面の走査型電顕像で, (a)は 3 min, (b)(c)は 20 min, (d)(e)は 40 min の電析である。図 4 (a)の Ce のコントラストは素地セメンタイト上に, A, B, C は素地フェライトの異なる結晶粒上に析出した金膜である。この写真はセメンタイト上への金膜の成長がフェライト上に比べて明らかに

遅く, その境界部分で特に析出が優先していること, またフェライト上金膜の成長表面がフェライト結晶粒ごとに異なる性状のステップ構造をもつことを示している。このことから板状晶完成後の金膜の厚化は, 金板状晶上への新しい成長核の生成 → 核の厚さに相当する厚さの step の前進 → step 分の厚化という過程をとることが推定される。二次元核生成理論⁹⁾にしたがえば, この step は単原子層に相当するもので, いわゆる沿面成長(lateral growth)をすることになるが, これは, 分解能以下であるので, 実際には観察できない。図 4 (a)の step はメッキ浴中の不純物原子の析出あるいは水素ガス発生による bunching¹⁰⁾ が生じた結果形成された巨大ステップであろう。メッキ時間の経過につれてフェライト, セメンタイト境界部分に優先析出した金膜は二次元的な広がりをもったトツ部を形成するようになり(図 4 (b)中の矢印), またフェライト上金膜のステップ位置にも別のトツ結晶の成長が認められた(図 4 (c))。さらに長時間メッキを行なうとフェライト上に析出したトツ結晶様の粒子が板状晶全面に析出し, フェライト, セメンタイトに対応する部分の区別はできなくなった。こうした試料の電子線反射回折像は回折環で, 析出粒子と板状晶の間に一定の整合関係は成立していなかった。また形態的にはその多くは複雑であったがピラミッド状, 樹枝状など特殊な形態のものも観察された(図 4 (d)(e))。試料の傾斜を利用¹¹⁾ してピラミッド状結晶の表面を構成している面の指数および樹枝状晶の成長方位について検討したところ, ピラミッド表面の面指数は異なる 4 種の {111} 面で, 樹枝状晶の成長方位は $\langle 110 \rangle$ あるいは $\langle 211 \rangle$ 方位であった。この結果は純鉄上の金板状晶上に形成されたピラミッド状結晶, 樹枝状晶の場合¹¹⁾ と同じで, 複雑な形態の結晶

Electrodeposition time ;
(a) 3 min
(b), (c) 20 min
(d), (e) 40 min

Fig 4 Scanning electron micrographs of Au electrodeposited at 0.5 A/dm².

もエネルギー的に安定な {111} 面などの面によって構成される多面体であり、各々の初期方位の違いでピラミッド状結晶あるいは樹枝状結晶に成長するものと考えられる。

ところで板状晶上に析出成長したこの種の結晶は、板状晶との密着性が乏しく、金膜の光沢を著しく低下させるものである。種々の電流密度におけるこの種の結晶の成長開始時期は正確には不明であるが、電流密度の増加にしたがって短時間のメッキで観察されるようになった。高電流密度電析になるほど陰極表面でのガス発生が激しくなり、adatom 生成速度も速くなっている(表1)。このことはガスの発生および adatom 生成速度がこうした結晶の析出に大きく影響することを示唆している。ガスの吸蔵などによりメッキ膜中にヒズミ場あるいは孔などが形成されることは十分に期待されるところであり、トツ結晶の成長箇所がほとんど step 位置であることを考え合わせると、析出の機構は次のように推定される。すなわち(1)メッキの進行にともなうメッキ膜中への内部ヒズミの導入に加え、水素ガスの発生により二次的なヒズミ場の導入あるいはメッキ表面に孔などが形成され、(2)step 位置のこうしたヒズミ場あるいは孔の個所に、局部的にひずんだマトリックス結晶の影響を受けて板状晶と非整合な析出核が生成する。次に(3)非整合核の二次元的成長が周囲の状況、発生ガスなどによって阻止され、(4)安定な面を露出した粒子として単独に成長する。adatom 生成速度が大きければ(1)の現象を生じる機会は増大し、一度こうした粒子が生成すると、step の成長に対し障害物となるため非整合粒子の析出成長に拍車がかけられることになる。本実験におけるピラミッド状結晶、樹枝状結晶は非整合粒子が突起となるため、陽極に近い先端部に放電が優先した結果成長したもので、非整合粒子の初期方位の違いによっていずれの形態をとるかが決定されるのであろう。

4. 結 論

共析鋼の球状化処理材上へ金の電析を行ない、フェライトおよびセメンタイト上への金の析出成長について電子顕微鏡的に検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) フェライト上での金の析出成長は純鉄上の場合と同様の機構にしたがった。またセメンタイト上においても板状三次元核の生成が認められ、その生成はフェライト上に比して遅れていた。成長機構はフェライト上における場合と同様であった。

(2) 高電流密度電析はセメンタイト上での核生成を促進するとともに、フェライト、セメンタイト両相上の金膜の厚サの不均一を是正するのに有効であった。

(3) フェライト、セメンタイト共存下では常にフェライト上での核生成密度の方が大きく、これは両相への

adatom 生成速度の違いに起因していた。

(4) フェライト、セメンタイト両相上への adatom 生成速度を等しくした場合には、セメンタイト上での核生成密度が大となることがわかった。これはセメンタイト格子中に配置したC原子がAu adatom の拡散の障害となっていることに原因している。

(5) フェライト上の金板状結晶は素地方位配列の影響を受けて一定の方位配列を有していたが、フェライト中の固溶元素の影響により方位を異にする粒子も残存した。

(6) セメンタイト上の金板状結晶も素地方位配列の影響により一定の方位配列をとる傾向にあったが、フェライト上金膜に比べて多結晶的であった。これはセメンタイトの結晶構造の複雑さやFe原子と金属間化合物を形成しているC原子の影響によるものであろう。

(7) フェライト、セメンタイトいずれの相上の金板状結晶においても、高電流密度電析により単結晶性を改良することができた。

(8) 金膜表面のSEM観察の結果、板状晶完成後の厚化が巨大stepの成長によることがわかった。またセメンタイト上での金膜の成長の遅れは、セメンタイト、フェライト境界部分に析出した結晶の二次元的成長により克服された。

(1974—1—22 受理)

(昭和47年5月、本協会第45回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 近藤嘉一、岡田 毅、橋田 担；本誌，**24**，495，(1973)
- 2) 釜崎清治、田辺良美；本誌，**25**，476，(1974)
- 3) 釜崎清治、田辺良美；本誌，**25**，482，(1974)
- 4) W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank; Phil. Trans. Roy. Soc., (London), **A 243**, 302, (1951)
- 5) C. S. Barrett; Structure of Metals, p. 559, (1952, McGraw)
- 6) R. A. Oriani, B. E. Sundquist; J. Chem. Phys., **38**, 2082, (1963)
- 7) H. Poppa; J. Appl. Phys., **38**, 3883, (1967)
- 8) K. W. Andrews; Acta Met., **11**, 939, (1963)
- 9) たとえば
F. C. Frank; Advances in Physics, **1**, 91, (1952)
D. Walton; J. Chem. Phys., **37**, 2182, (1962)
D. Walton; Phil. Mag., **7**, 1671, (1962)
D. Walton, T. N. Rhodin, R. W. Rollins; J. Chem. Phys., **38**, 2698, (1963)
- 10) 大川章哉；結晶成長と凝固(金属学会セミナーテキスト), p. 12, (1969, 日本金属学会)
- 11) 釜崎清治、田辺良美；本誌，**24**，276，(1973)