研 究

電析金膜の焼ナマシ挙動

釜崎 清治*・田辺 良美*

Annealing Behavior of Electrodeposited Au films

Seiji KAMASAKI and Yoshimi TANABE

Annealing behavior of Au films was examined by electron microscopy. The specimens were prepared from KCN bath by electrodeposition on pure iron and quenched carbon steel, and heated to 600°C under the electron microscope with JEM-AHG stage and in an electric vacuum furnace under reduced pressure of about 10^{-5} mmHg. The films were 600~2,000 Å in thickness. During this experiment, annealing behavior such as recrystallization was not observed and the initial orientation of as-deposited films was maintained. When a specimen obtained on pure iron was heated at 250°C, the dislocation density decreased and the sub-grains grew up in size. The dislocation density of the films was about $5\sim8\times10^9$ cm⁻² after annealing at 360°C for 1 hr. Stacking faults and micro-twins, which had been formed during electrodeposition, disappeared by heating at above 300°C. The annealing behavior of Au films electrodeposited on quenched carbon steel was identical with that of the films deposited on pure iron. Consequently, the morphology of Au films, which had been inherited from martensite, showed little change after annealing.

1. 緒 言

前報¹⁾で報告したように、鉄面上の電析金膜の方位配列は素地方位の影響を受け、したがって素地に鉄多結晶を使用すれば、電析金膜も素地結晶粒界に対応した粒界をもつ多結晶膜となる。また金膜中には転位、双晶、積層欠陥などの格子欠陥が多数導入されている¹⁾ことから、熱処理効果を受けて構造変化することが期待される。本報ではこうした電析金膜を真空炉内あるいは電子顕微鏡（以後、電顕と略す）内で加熱し、その熱処理挙動について検討した。

2. 実験方法

2-1 電析金膜の作成

金の電析には前報¹⁾と同じ浴組成のKCN浴を使用し、電流密度0.5A/dm²、浴温65°Cで行なった。素地は純鉄多結晶の焼ナマシ材、(001)Fe単結晶および0.88% C共析鋼の水焼入材で、メッキ前処理およびメッキまでの手順は前報¹⁾と同様である。メッキ時間は1~3 minで金膜の厚さは約600~2000 Åである。

2-2 熱処理試料の作成と電子顕微鏡観察

金膜の熱処理は真空炉内（真空度約 5×10^{-5} mmHg）あるいは電顕内で行なった。真空炉内熱処理用の試料

は、メッキ後、水、アルコールで十分に洗浄し、フロンガス・スプレーによって乾燥した素地上に電析したままのもので、これを純鉄製ポート上に載せ熱処理を行なった。熱処理温度は300~600°Cで、1 h保持後炉冷した。熱処理後10%ナイタル中に浸セキして金膜をハク離し、Cu製のメッシュ上にすくいとして電顕観察と電子線回折を行なった。

電顕内加熱用試料は、メッキ後金膜に約3mm×3mmの大きさに条コンを入れ、10%ナイタル中でハク離してこれをMo製のメッシュ上にすくいとった。Mo製メッシュ上で600°Cまで加熱して予備実験を行なった結果、金膜中へのMo拡散はまったく認められなかった。使用加熱装置はJEM-AHGで、加熱電源には24V蓄電池を使用した。熱処理方法としては、(I)常温→100°C→200°C→300°C→400°C→放冷（各温度における保持時間約30~50min）、(II)常温→100°C→放冷、(III)常温→200°C→放冷、(IV)常温→250°C→放冷、(V)常温→360°C→放冷、(VI)常温→400°C→放冷（II~VIの保持時間は1 h）の6通りを採用（これ以上の温度で処理を行なうと膜の破損が激しく観察できなかった）し、随時電顕像および電子線回折像の撮影を行なった。電顕観察にさいしては、適宜に0~10°の試料傾斜を実施した。金の融点 T_m は1063°C（1336°K）であるから再結晶温度 T_R を $T_R \div T_m/3$ と見積ると、 $T_R \div 445^\circ\text{K}$ （172°C）となる。しかし、この値はバルクにおける再結晶

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

に適用されるもので、薄膜では再結晶温度はこの値よりも高温になる^{2),3)}可能性がある。したがって加熱温度は前記のようになりの高温までを採用した。

また熱処理による表面状態の変化を調べるため、(001) Fe 単結晶上に電析した金膜の真空炉内熱処理 (360°C, 2 h 保持後炉冷) 前後をミラー型電子顕微鏡 (以後、EMM と略す) で観察した。

3. 実験結果および考察

3-1 純鉄上電析金膜の結晶粒界の挙動

電析金膜には素地結晶粒界に対応した粒界が形成されている。ところで、焼ナマシ過程は一般に回復、一次再結晶そして二次再結晶の過程に分類され、結晶粒界の移動は回復過程以後に生じる。図1は純鉄多結晶上に得た金膜 (厚さ約 630Å) の熱処理方法 (I) による電顕内加熱の結果で、(a)は未加熱、(b)は300°Cにおける金膜である (保持時間は各温度とも 50min)。図1中の矢印の個所が金膜の粒界であるが、(a)(b)、で粒界の位置関係にまったく変化が認められない (図1(b)中右上部に生じた白

いコントラストは膜の破損によるものである)。図1の回折像はAおよびBの結晶粒からの制限視野回折像で、300°Cにおける回折像は、回折ハン点の強度に若干の変化はあるが、N回折ハン点図形の晶帯軸は完全に維持されており、電析金膜の初期方位 (電析状態の方位) は焼ナマシ後も不変であった。こうした挙動は本実験で使用した600~2000Åの金膜、そして(I)~(VI)の熱処理方法いずれによる場合も同様であった。この現象は Bailey による強加工された Ag 薄膜における焼ナマシ過程の研究²⁾においても観察されており、結晶粒界の移動が無かったことは、試片が薄膜であるための挙動すなわち粒界の移動に対して表面の影響による抵抗を強く受けたためであろう。

このように本実験においては、電析金膜の再結晶を観察することはできなかった。そこで次節以降は電析金膜の回復現象に関して述べていく。

3-2 純鉄上電析金膜中の転位、双晶、積層欠陥の挙動

図2(a)は(001)Fe上に電析して得た(001)Au膜で、

Fig 1 Electron micrographs and diffraction patterns of Au film annealed under electron microscope. (Substrate; Fe polycrystal)

Fig 2 Electron micrographs and diffraction patterns of Au film annealed under electron microscope. (Substrate; (001)Fe)

厚さは約630Åである。前報で報告したように、(001)Au膜には亜結晶粒界の形成は認められないが、双晶、積層欠陥そして転位などの格子欠陥が導入されている。転位密度は $3\sim5\times10^{10}\text{cm}^{-2}$ である。図2(b)は、これを電顕内で 360°C 、1 hの焼ナマシ後冷却した(熱処理方法(V))金膜の電顕像と回折像である。前節で述べたように、金膜の初期方位が焼ナマシ後も不変であることを回折像は示している。電顕像(a)、(b)の比較から明かなように、転位は短くしかも直線化して密度が低下している。転位の直線化は転位の上昇運動によるもので、このことは 360°C における焼ナマシが高温回復過程⁹⁾であることを示している。電顕像から求めた焼ナマシ後の転位密度は、約 $5\sim8\times10^9\text{cm}^{-2}$ であった。この転位密度の低下は、一般的には転位がスベリ運動して異符号のものが合体し消滅することによる場合が多い。しかし電析薄膜の焼ナマシにおいては、高温状態の金膜の電顕観察の結果、必ずしもスベリ運動による他の転位との合体によるのではなく、転位のスベリ運動あるいは上昇運動の過程で薄膜表面に移動し抜け出ることによる消滅現象も認められた。

一方、 360°C で1 hの焼ナマシの結果、積層欠陥および微小双晶を消失させることができた(図2(a)、(b))。冷間加工によって生じた積層欠陥の消失については、Wagner⁵⁾によって確認され、焼入レによって生じたAu中の積層欠陥四面体の消失は、MeshiiおよびKauffman⁶⁾によって実験されている。冷間加工により導入される積層欠陥は比較的低温で消失するのに対し、焼入レによる積層欠陥四面体は非常に安定で、 $600\sim650^\circ\text{C}$ の加熱が必要であると報告されている。電析金膜中の積層欠陥の安定性はこの両者の中間程度で、 $300\sim360^\circ\text{C}$ の加熱によって消失した((I)の熱処理法では 300°C までに消失せず、(V)の方法では消失した)。焼ナマシによる電析膜中の積層欠陥の消失は、冷間加工のストア-

ド・エネルギーが加工中に形成される積層欠陥にかなりの割合が蓄えられるのと同様、電析膜においても積層欠陥へのストアード・エネルギーの蓄積が大きいことを示すものであろう。積層欠陥の消失機構としては、(1)部分転位と空孔の反応による積層欠陥の収縮で消失する(転位ループは収縮してしだいに消失する⁷⁾)、(2)格子間原子が積層欠陥に吸収されて消失する、の2機構が考えられる。電析膜の場合、格子間原子(不純物原子によるものであろう)の存在は極微量であり、したがって(1)の機構による消失と考えるのが適当であらう。

また双晶の消失は、前報¹⁾で報告したように双晶が微小であることに起因するものであろう。一般の変形双晶において、光学顕微鏡で観察できるような大きな双晶はストアード・エネルギーに対する寄与がほとんどないのに対し、微小な双晶の寄与は大きいということが、電析膜においても考えられるからである。こうした積層欠陥、微小双晶の熱処理挙動については、真空炉内加熱の場合も同様であった。

3-3 純鉄上電析金膜中の亜結晶粒界の挙動

図3(a)、(b)は、純鉄多結晶上に電析した厚さ約730Åの金膜の加熱前および 250°C に1 h保持後冷却(熱処理方法(IV)による)した後の電顕像と回折像で、電顕像中のA、A'が互に対応している。図3の電顕像の金膜は、素地鉄の1つの結晶粒上に析出したもので、したがって素地鉄粒界に対応した金膜の粒界は観察されない。(a)の加熱前の金膜には、亜結晶粒界およびこの粒内に転位が観察されている。 250°C 、1 hの加熱で亜結晶粒内の転位密度は減少し、また亜結晶粒の成長が認められた(図3(b))。いわゆる中温回復が起きていた。この亜結晶粒の成長は一部の亜粒界がしだいに消失し、それに近接した亜結晶粒同志が合体するという過程にしたがって進行した。こうした成長過程は、圧延した3%Si-Fe単結晶⁸⁾およびAl⁹⁾についても同じような観察報告があ

Fig 3 Electron micrographs and diffraction patterns of Au film annealed under electron microscope. (Substrate; Fe polycrystal)

る。ところで、こうした集合過程には亜結晶粒界の消失過程で亜結晶粒自体の回転が必要である。図3(a)(b)の回折像中の回折ハン点の円周方向への伸びは、加熱後に小さくなっており(図3(b)), 亜結晶粒の回転が生じていることを裏付けている。また中温回復で亜結晶粒の成長が起きる場合、成長により生ずる局部的ヒズミによって微小双晶が形成されることがある。図3(b)の電顕像中にも微小双晶は観察されるが、本実験においては、電析状態で存在した双晶との判別が困難で、こうした現象に関しては不明であった。

ところで、再結晶の核生成機構に関しては、(a)結晶粒界の移動^{2),10)}, (b)亜結晶粒界の成長^{8),11)}の2つの考え方が提案されている。3-1節で述べたように、本実験においてはいわゆる再結晶過程を観察することはできなかったが、前述のような亜結晶粒の成長が認められたことは、もし電析金膜が再結晶を期待できる状態(結晶粒の微細化、膜厚の増加など)に電析された場合、期待される再結晶過程としては(b)の機構にしたがうことを示唆するものであろう。

3-4 表面状態に対する焼ナマリ効果

図4(a)は(001)Fe上に約1300Å電析した状態、(b)はこれを真空炉中で360°C、2h焼ナマリしたもののEMM像である。写真中、金膜の凹凸(アウトツ)は白黒対のコントラストで観察され、これらの写真中では、たとえば矢印の白黒対のコントラストの黒いコントラスト領域は実際には凸部になっている¹²⁾(a)、(b)の写真の中央の黒丸は、電子ビーム通過のためフィルムにあけた穴である)。加熱前後の写真の比較から、(a)中の矢印のような黒いコントラストは(b)中では減少しており、定性的にはであるが金膜表面の凹凸もわずかに改良されることが

(a) as-deposited

(b) annealed at 360°C for 2 hrs. in vacuo ($\sim 10^{-5}$ mmHg).

Fig 4 Electron mirror microscopic observation of surface of Au film electrodeposited on (001)Fe

Fig 5 Electron micrograph and diffraction pattern of Au film annealed at 600°C for 1 hr. in vacuo ($\sim 10^{-5}$ mmHg).

(Substrate; 0.88% carbon steel quenched from 900°C in iced water)

わかった。

3-5 焼入れ鋼上への電析金膜の挙動

焼入れ鋼上に電析した金膜の焼ナマリ効果としては、前述の純鉄上の金膜の場合とまったく同様で、転位密度の低下、積層欠陥および微小双晶の消失、そして亜結晶粒の成長という回復現象が生じただけで、素地マルテンサイトを形態的に受け継いだ析出状態に大きな変化はなかった。電顕内加熱および素地マルテンサイト上に電析した状態で加熱した真空炉内処理いずれの場合も同様で、このことは電析膜の焼ナマリ過程が、素地結晶の加熱による構造変化と直接関係がないことを示すものであろう。図5に、真空炉で600°C、1h焼ナマリした金膜の観察例を示した。

4. 結 論

純鉄および焼入れ鋼上に電析した金薄膜の電顕内加熱および真空炉内加熱を行なったその焼ナマリ挙動について調べ、次の結果を得た。

(1) 厚さ600~2000Å程度の薄膜の焼ナマリ(処理温度400°Cまで)では、素地粒界に対応して形成される金膜結晶粒界の移動はなく、またこのとき金膜の初期方位にも変化はなかった。

(2) 360°C、1hの焼ナマリにより金膜中の転位密度は $5 \sim 8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 程度に減少した。また300~360°Cの処理で電析時に導入された積層欠陥および微小双晶は消失した。

(3) 電析金膜の亜結晶粒は、近接したものの同志の集合により成長し、亜結晶粒の集

合過程では結晶の回転が生じていた。このように電析金薄膜の焼ナマンでは回復現象のみが観察された。

(4) 焼ナマンは金膜表面の凹凸を小さくする効果があった。

(5) 焼入レ鋼上に電析した金膜が受け継いだマルテンサイト状の析出形態は、焼ナマンによっても完全に消失はしなかった。

(1974—1—22 受理)

(昭和46年11月、本協会第44回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 釜崎清治, 田辺良美; 本誌, **25**, 476, (1974)
- 2) J. E. Bailey; *Phil. Mag.*, **5**, 833, (1960)
- 3) R. Weil, H. J. Sumka, G. W. Greene; *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 449, (1967)
- 4) J. G. Byrne (小原嗣朗訳), 回復および再結晶, p. 42, (1968, 丸善)

- 5) C. N. J. Wagner; *Acta. Met.*, **5**, 427, (1957)
- 6) M. Meshii, J. W. Kauffman; *Phil. Mag.*, **5**, 939, (1960)
- 7) J. Silcox, M. J. Whelan; *Phil. Mag.*, **5**, 1, (1960)
- 8) H. Hu; *Trans AIME*, **224**, 75, (1962)
- 9) M. Fujita; *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 397, (1961)
- 10) たとえば, W. Bollman; *J. Inst. Met.*, **87**, 439, (1959)
J. E. Bailey, P. B. Hirsch; *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A 267**, 11, (1962)
P. A. Beck, P. R. Sperry; *J. Appl. Phys.*, **21**, 150, (1950)
- 11) たとえば, R. W. Cahn; *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **A 63**, 323, (1950)
- 12) たとえば, T. Someya, T. Azumi, J. Kobayashi; *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 374, (1970)
A. B. Bok, J. B. La Pool, J. Roos, H. D. De Lang; *Advances in Optical and Electron Microscopy*, **4**, 161, (1971)

銅素地上の電析金-パラジウム合金膜の生成と形態

田 辺 良 美*・清 水 保 雄**

Formation and Morphology of Electrodeposited Au-Pd Alloy Films on Cu Substrates

Yoshimi TANABE and Yasuo SHIMIZU

The formation and morphology of electrodeposited Au-Pd alloy films, which had been deposited from single hydrochloric acid baths on single and poly-crystal Cu substrates, were studied by electron microscopy and the following results were obtained. The films formed a solid solution alloy since the early stage of nucleation, and the density for nucleation was about $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. The alloy nuclei of 20~40 Å in diameter, which had been deposited in the early stage, showed no orientation to Cu substrate; but they gradually showed an epitaxy with the substrate in the process of their growth. The coherencies between electrodeposited films and Cu substrates were found to be of (001), (011), and (111) orientations and (111) Cu//{112} Au-Pd and $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Cu// $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Au-Pd. In the films were observed many micro-twins, which contributed to relax the stress caused by the misfit between the film and substrate. When the current density for electrodeposition was low, plate crystals containing fine non-oriented crystallites in size of several tens of Å were formed; on the other hand, the crystals formed under a high current density were constituted by subgrains of uniform size. Under any current densities, a small number of fine non-oriented crystallites tended to coexist in the films deposited from the baths of rich in Au, but the number of such crystallites tended to increase in the films deposited from the baths of rich in Pd. The alloy constituents of electrodeposited films included more Au on the side of low current density, and the Pd content increased with the increase of current density. However, on the side of high current density, the alloy constituents of films were nearly identical with the composition of bath.

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

** 東京都立大学大学院 (") Graduate Course, Tokyo Metropolitan Univ.