無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜の 熱処理後の皮膜特性に及ぼす Mo 含有量の影響

逢坂哲彌*, 臼田雅彦*, 小岩一郎*, 澤井秀夫**

Effect of Mo Content on the Film Properties of Electroless Ni-Mo-P Alloy Films after Heat Treatment

Tetsuya OSAKA*, Masahiko USUDA*, Ichiro KOIWA* and Hideo SAWAI**

The film properties of electroless Ni-Mo-P alloy films after complete formation of the final compounds and phases were investigated in relation to Mo content. Films may be classified into two groups on the basis of their structure -amorphous and crystallized- in the as-plated condition and two groups differ in Mo-dependence. Residual Mo content, calculated from substituting the amount of Ni_3P compound, emphasized the differences between the groups: in amorphous films, the estimated Mo content calculated from the interplanar spacing of Ni-Mo alloy is almost equal to the residual Mo content, whereas in crystallized films, residual Mo content is higher than the estimated value. Finally, the resistivity of the Ni-Mo-P alloy films after heat-treatment at 900 °C is closely related to estimated Mo content, and the large difference in the crystallized films is due to the Mo-rich zone, which makes the resistivity higher than that of bulk Ni-Mo alloy.

Key Words : Electroless Ni-Mo-P Alloy, Heat-treated Film Properties, Heat Change Behavior

1. 結 言

無電解 Ni-P 皮膜は、皮膜中のリン含有量により皮膜特性が変化することが知られている^{1)~4)}。特にリン含有量が多い非晶質 Ni-P 皮膜は TCR が小さいこと、非磁性で皮膜硬度が高いこと等の利点を活かして薄膜抵抗体^{5),6)}や磁性膜用下地^{3),7)}に利用されている。しかしながら、非晶質無電解 Ni-P 皮膜は、通常の薄膜抵抗体としての利用には適するが、熱的安定性が低いので発熱抵抗体のように高温側で安定性を必要とする材料としては不適当である。また、磁性膜用下地としても高温処理プロセスを含む場合は結晶化により磁化するため、熱的な安定性が重要な要素となっている。このような状況下において熱的安定性という観点から一連のニッケル合金に対して検討を行うことの重要性が認識されている。著者らは、皮膜の熱的安定性の向上という観点から無電解ニッケル合金の検討を行い、モリブデン原子を Ni-P 皮膜中に共析させると TCR が低く、熱的に安定な皮膜が得られることを報告している^{8)~10)}。

無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜では、従来の Ni-P 皮膜とは異なった結晶化過程を経ることが明らかにされている^{11),12)}。すなわち、無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜では、めっきしたままの状態における結晶構造により、非晶質グループに属する皮膜と結晶質グループに属する皮膜の2つに分類できる。熱処理により前者のグループに属する皮膜では2段階の反応により Ni_3P 化合物相と Ni-Mo 合金相とが形成するのに対し、後者のグループに属する皮膜ではニッケル原子の拡散反応により Ni-Mo 合金相において Mo 濃度不均一化が進行し Ni-Mo 合金相が徐々に変化することが認められている。また、いずれのグループに属する皮膜でも Ni-Mo 合金相が形成するため、純ニッケルの格子面間隔が共析したモリブデン原子により拡大している。熱処理後の皮膜特性が、この格子面間隔と相関性を示すことが示唆されている。しかし、この両者の相関性に対して定量的な検討にはいたっていない。

このように、モリブデン原子の共析した皮膜の熱処理挙動は、めっきしたままの状態で得られる皮膜構造によって異なるため¹²⁾、本論文では、それぞれのグループに分類して熱処理を行い、その結果の検討を行った。最終的には本皮膜の熱処理後の格子面間隔と比抵抗値に及ぼす因子を Ni_3P 化合物の生成量を考慮にいれて誘導した残存合金マトリックスという概念を利用して定量的な相関性を得ることを目的としている。

* 早稲田大学理工学部 (〒169 東京都新宿区大久保3-4-1) Sch. of Sci. and Eng., Waseda Univ. (4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

** 沖電気工業株式会社技術研究所 (〒190 東京都八王子市東浅川町550-5) Basic Research Labs., OKI Electronic Industry Co., Ltd. (550-5, Higashi Asakawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo 190)

Table 1 Compositions and both operating conditions for electroless Ni-Mo-P alloy.

Chemicals	Concentration
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0.20 mol dm ⁻³
C ₃ H ₄ (OH)(COONa) ₃ ·2H ₂ O	0.10
CH ₂ (OH)(COOH)	0.20
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.10
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0~0.020
Bath temperature	90°C
Bath pH adjusted with NaOH	9.0

2. 実 験 方 法

表1に、本論文で用いた無電解 Ni-Mo-P 合金めっき浴の基本組成、及び操作条件を示す。このめっき浴では、浴中に添加した Na₂MoO₄ 濃度を変化させることにより皮膜中の Mo 含有量や P 含有量、さらには皮膜構造をも制御できる。本研究で検討する皮膜の組成及び熱処理による相変化を表2に示す。

めっき基板は、96 wt % α-アルミナセラミックス（日本特殊陶業製）を用いた。この基板に SnCl₂ 溶液及び PdCl₂ 溶液への浸せきを繰り返す二液型活性化処理を施し、めっきを行った¹⁸⁾。めっき皮膜の膜厚は、析出時間により調整し、約 2 μm とした。皮膜中の Mo 及び P 含有量は、プラズマ発光分析装置 (ICAP-575 Mark II, Nippon Jarrell-Ash) により測定した。比抵抗値は四探針直流法 (MODEL K-705 RL, 共和理研製) によ

り、皮膜構造は X 線回折装置 (Fe ターゲット使用, RAD-IIA, 理学電機製) によりそれぞれ決定した。皮膜の熱処理は真空中 (10⁻⁵ torr) で昇温速度を 10 °C・min⁻¹ とし、各設定温度で 1 時間焼成を行い、室温まで放冷した後、炉外に取り出した。すべての測定は、室温において行った。

3. 結 果

3.1 未焼成及び 900 °C 熱処理による最終生成物形成後の皮膜の比抵抗値と格子面間隔に及ぼす皮膜中の Mo 含有量の影響

図1は未焼成な皮膜と高温で熱処理をして最終生成物が形成した皮膜に対して、比抵抗値と格子面間隔を求め、皮膜中の Mo 含有量に対してプロットしたものである。めっきしたままの状態、表2に示すように Mo 含有量が 5 at % 以下の場合、P 含有量は 13.9 at % 以上となり、皮膜構造は非晶質性を示している。このため、この Mo 含有量の組成範囲では皮膜の比抵抗値は Mo 含有量に依存せず高い値を示している。一方、Mo 含有量が 6 at % 以上の場合、P 含有量は非常に低くなり皮膜構造は結晶質性を示す。この Mo 含有量の組成範囲では Mo 含有量の増大に伴い皮膜の比抵抗値は増加の傾向を示し、格子面間隔の値はほぼ直線的に増大する。これらの関係より、結晶質グループに属する皮膜は、未焼成な状態では、比抵抗値、格子面間隔のいずれも皮膜中の Mo 含有量に強く依存していることが分かる。

Table 2 Composition and phase transformation by heat-treatment for electroless Ni-Mo-P alloy films.

Na ₂ MoO ₄ conc. /mol dm ⁻³	Film content /at %	R ₁ temp./°C	R ₂ temp./°C	R ₃ temp./°C
Amorphous State Group				
0	Ni-19.8P	300	400	—
0.00025	Ni-0.4 Mo-19.7P	300	400	600
0.0005	Ni-1.1 Mo-18.4P	300	400	600
0.00075	Ni-1.6 Mo-18.1P	400	400	600
0.0010	Ni-2.2 Mo-17.7P	400	400	600
0.0015	Ni-3.8 Mo-15.5P	400	300	500
0.0018	Ni-4.5 Mo-13.9P	400	300	400
Crystallized State Group				
0.0020	Ni-6.2 Mo-4.2P	—	as-plated	—
0.0030	Ni-7.9 Mo-2.3P	—	as-plated	—
0.0050	Ni-10.4 Mo-1.8P	—	as-plated	200
0.0075	Ni-12.4 Mo-1.5P	—	as-plated	200
0.010	Ni-12.8 Mo-1.3P	—	as-plated	300
0.0125	Ni-13.7 Mo-1.2P	—	as-plated	300
0.015	Ni-14.4 Mo-1.5P	—	as-plated	200
0.0175	Ni-14.0 Mo-1.5P	—	as-plated	200
0.020	Ni-14.9 Mo-1.5P	—	as-plated	200

Where, the R₁ is the formation of the Ni₃P compound,
the R₂ is the crystallization of Ni or Ni-Mo alloy.
the R₃ is the transformation of Ni-Mo alloy.

Fig. 1 Effects of Mo content on specific resistance (ρ) and interplanar spacing (d) of the Ni-Mo-P alloy films under as-plated and after 900 °C heat-treatment conditions.

一方、900℃の高温で最終生成物が生じるまで熱処理をした場合、非晶質グループに属する皮膜は、比抵抗値と格子面間隔のいずれも皮膜中の Mo 含有量の増加に従って増大する傾向を示す。結晶質グループに属する皮膜でも、Mo 含有量と比抵抗値、格子面間隔との間に同様な相関性がみられた。しかしながら、両グループの格子面間隔の値に注目すると 6 at % 付近を境に不連続に曲線が変化している。従来のバルク Ni-Mo 合金の知見では¹⁴⁾、Mo 含有量の増加に対し、格子面間隔は連続的に増大することが報告されている。従って、図 1 に示したような不連続性を持つ格子面間隔の挙動はバルク Ni-Mo 合金の挙動とは一致せず、熱処理後の皮膜の比抵抗値、格子面間隔ともに、皮膜組成だけでは単純に説明できない。

3.2 残存 Mo 含有量の推算

図 1 の結果より、非晶質グループに属する皮膜と結晶質グループに属する皮膜では皮膜中の Mo 含有量に対する挙動が異なっていることが明らかになった。表 2 より明らかなように、非晶質グループに属する皮膜は高 P 含有量、低 Mo 含有量の皮膜であり、結晶質グループに属する皮膜は低 P 含有量、高 Mo 含有量の皮膜である。すなわち、Mo 含有量以外に P 含有量の値が両グループで大きく異なっており、Mo 含有量に注目するためにはこの P 含有量の差を考慮する必要があるであろう。

我々は、高温で熱処理をした無電解 Ni-P 皮膜の物性

値について、皮膜中のリン原子がすべて Ni_3P 化合物を形成するとして、余分のニッケル (残存 Ni) を算出し、この残存 Ni 量で熱処理後の皮膜の物性値が説明できることを既に報告している¹⁵⁾。そこでこの概念を本合金皮膜に対しても導入し主に皮膜の比抵抗値に対して検討を行った。

本論文で用いた Ni-Mo-P 合金皮膜は、高温での熱処理により結晶化した Ni-Mo 合金相と Ni_3P 化合物相の混晶物より構成されていることが、X線及び電子線回折を用いた構造解析から確認されている¹²⁾。従来の知見より Ni_3P 化合物は半導体的性質を示すことが知られており¹⁶⁾、本皮膜の比抵抗値は、Ni-Mo 合金相の特質で決定される可能性が高い。そこで、先ずこの Ni-Mo 合金相中の Mo 固溶度 (以下、残存 Mo 含有量 (at %) と呼ぶ) を推定する。ここで、すべてのリン原子は Ni_3P 化合物形成に使果たされたと仮定して残存 Mo 含有量の算出を行う。すなわち、この仮定は、リン原子 1 個に対しニッケル原子 3 個が反応することを意味し、この時、 Ni_3P 化合物形成に使われなかったニッケル原子の全体に対する割合 (残存 Ni 量; A (at %)) は、次のように求まる。(但し、Ni (at %), P (at %), Mo (at %) は、それぞれ皮膜組成を示す。)

$$A(\text{at}\%) = \text{Ni}(\text{at}\%) - 3 \times \text{P}(\text{at}\%) \dots\dots\dots (1)$$

一方、モリブデン原子は Ni_3P 化合物形成に使われていないことが X 線回折結果より確認されているので¹²⁾、残存合金マトリックス率 (B (at %)) は、(2) 式のように表せる。

$$B(\text{at}\%) = A(\text{at}\%) + \text{Mo}(\text{at}\%) \dots\dots\dots (2)$$

その結果、この残存合金マトリックス中の Mo 含有量、すなわち残存 Mo 含有量 (Mo' content (at %)) は、(3) 式より求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{Mo' content (at}\%) &= \frac{\text{Mo (at}\%)}{B(\text{at}\%)} \times 100 \\ &= \frac{\text{Mo (at}\%)}{(100 - 4 \times \text{P (at}\%))} \times 100 \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

そこで、 Ni_3P 化合物が形成し、最終生成物の形成が完了したと考えられる 900℃ で焼成した各皮膜について、図 1 と同様に皮膜中の Mo 含有量に対する格子面間隔の挙動と (3) 式で求まる残存合金マトリックス率、及び残存 Mo 含有量の挙動を図 2 に示す。

図 2-b) より明かなように、非晶質グループに属する皮膜では、皮膜中の P 含有量が高いため (表 2 参照) ニッケル原子の大部分は Ni_3P 化合物の形成に使われ、残存合金マトリックス率は低くなる。その結果、残存 Mo 含有量は、皮膜組成に比べ急激に増大するという挙動を示す。例えば、 Na_2MoO_4 濃度 0.0015 mol dm^{-3} の皮膜では、皮膜中の Mo 含有量が 3.8 at % であ

Fig. 2 Effects of Mo content on interplanar spacing (d), rate of residual matrix, and residual Mo content of the Ni-Mo-P alloy films after 900°C heat-treatment.

るのに対し、(3)式で求まる残存 Mo 含有量は図 2-c) に示すように 10 at % になり、皮膜組成の 2 倍以上になる。一方、結晶質グループに属する皮膜では、皮膜中の P 含有量は少ないため Ni_3P 化合物の形成に使われるニッケル原子はそれほど多くなく、残存合金マトリックス率は高い値を示す。そのため残存 Mo 含有量は、皮膜組成に比べそれほど増大しない。例えば、 Na_2MoO_4 濃度 $0.0020 \text{ mol dm}^{-3}$ の皮膜では、皮膜中の Mo 含有量が 6.2 at % であるのに対し、残存 Mo 含有量は 7.5 at % であり、微か 1.3 at % の増加にすぎない。そのため、この両グループの皮膜を比較すると、皮膜中の Mo 含有量が低い Na_2MoO_4 濃度 $0.0015 \text{ mol dm}^{-3}$ の皮膜の方が残存 Mo 含有量が大きくなるという挙動が生じてくる。

このように残存 Mo 含有量が P 含有量により大きく変化するため、図 2 に示したように非晶質グループと結晶質グループとの境界において不連続性が生じ、さらに非晶質グループの一部は結晶質グループの格子面間隔値より大きくなるという現象も残存 Mo 含有量という概念を用いることにより解釈できる。すなわち、図 2 に

Fig. 3 Effects of residual Mo content on specific resistance (ρ) and interplanar spacing (d) of the Ni-Mo-P alloy films after 900°C heat-treatment.

いて、格子面間隔の曲線 (図 2-a)) の傾向と残存 Mo 含有量の曲線 (図 2-c)) の傾向はほぼ一致しており、高温で熱処理をした皮膜の格子面間隔は皮膜組成ではなく、我々の導入した残存 Mo 含有量により説明できると考えられる。

3.3 高温熱処理後の皮膜の比抵抗値と格子面間隔に対する残存 Mo 含有量の依存性

図 3 は残存 Mo 含有量に対する比抵抗値、格子面間隔の依存性を示している。比抵抗値、格子面間隔ともに残存 Mo 含有量の増加に伴い増加の傾向を示している。また、図 2 と比較すると、明らかにように比抵抗値、格子面間隔は残存 Mo 含有量に対し直線的な変化を示しており、 Ni_3P 化合物の生成量を考慮した残存 Mo 含有量により説明が加えられると考えられる。このように、高温で熱処理をした皮膜では、熱処理後の物性値の挙動に対して残存 Mo 含有量という概念を用いて検討することが有効である。なお、この残存 Mo 含有量は皮膜中のリン原子が Ni_3P 化合物の形成にすべて消費されたという補正をすることにより誘導されているので、最終的に残ったニッケルとモリブデン原子中のモリブデンの存在率を表していると言える。このことは、残存 Mo 含有量とバルク Ni-Mo 合金に関する金属学的知見とを比較することにより、モリブデン原子の存在状態について考察が可能であることを示唆している。

なお、非晶質グループと結晶質グループの両者を比較すると、残存 Mo 含有量という概念だけでは統一的に

検討できないと考えられる。これは、すでに検討し報告したように、両グループの結晶化過程が異なるためと考えられる。我々は、非晶質グループに属する皮膜では最終的に均一な結晶物が形成するのに対し、結晶質グループに属する皮膜ではニッケル原子の拡散に支配され、Mo 原子の分布が不均一な結晶が形成するという結晶化モデルを提案している¹²⁾。すなわち、この異なる結晶化過程が残存 Mo 含有量で全体の比抵抗値を統一的に検討できない本質的な違いを生じさせていると考えられる。そこで、この点についても以下考察を行った。

4. 考 察

4.1 残存マトリックス概念の妥当性

図 3 より、我々は熱処理後の皮膜の比抵抗値、格子面間隔が残存 Mo 含有量に対して相関性を示すことを明らかにした。そこで、この残存 Mo 含有量を誘導する際に用いた残存マトリックスという概念妥当性について考察を行う。残存マトリックスの概念を導入するには、次に示す三つの必要条件を満たさねばならない。

- 1) 最終生成物が Ni-Mo 合金と Ni_3P 化合物とから構成されていること。すなわち、皮膜中のモリブデン原子は金属マトリックス中にのみ存在し、他の化合物を形成しないこと。
- 2) 皮膜中のリン原子はすべて、 Ni_3P 化合物形成に使用されると見なせること。
- 3) 熱処理後の各皮膜の比抵抗値は、残存 Ni-Mo 合金マトリックスに強く依存し、リン原子は Ni_3P 化合物形成に伴う合金マトリックス総量の変化という点においてのみ重要な役割を果たす。

1), 2) については既に前報で明らかにした¹²⁾。すなわち、最終生成物は非晶質グループに属する皮膜では Ni_3P 化合物と Ni-Mo 合金とから構成され、結晶質グループに属する皮膜では Ni_3P 化合物、Ni-Mo 合金、Mo-rich な合金ゾーンの 3つの部分より構成されている。なお、Mo-rich ゾーン中にリン原子は存在するとは考えられず、Ni-Mo 合金相と Mo-rich ゾーンの 2つの合金部分が合金マトリックスを構成していると考えれば上記の 1) と 2) の条件は満足される。そこで本論文では、この残存マトリックスの概念の妥当性をバルク Ni-Mo 合金の知見と比較検討し、3) の条件について以下に考察を加えた。

4.2 残存 Mo 含有量とバルク Ni-Mo 合金の金属学的知見との対応

図 3 に示したように、熱処理後の皮膜特性は単に皮膜組成 (Mo 含有量) よりも残存 Mo 含有量の方に強い相関性を示すことが明らかとなったので、残存 Mo 含有量と格子面間隔との対応について、従来のバルク Ni-Mo 合金の知見^{14), 17) ~ 20)}を用いて比較検討を行った。

Fig. 4 Relationship between interplanar spacing (d) and Mo content for the bulk Ni-Mo alloy.

Fig. 5 Effects of residual Mo content on interplanar spacing (d) and estimated Mo content, calculated from d value, of the Ni-Mo-P alloy films after 900 °C heat-treatment.

図 4 にバルク Ni-Mo 合金に対する Mo 含有量と格子面間隔との関係を示す。この図中に実線で示した相関式は、Brooks らが誘導した式で¹⁴⁾、Mo 含有量 30 at %までの Ni-Mo 合金の知見をまとめた結果である。この知見を我々が検討を行っている組成範囲、すなわち Mo 含有量 18 at %以下の領域に適用するには組成範囲とのずれが大きい。そこで、図中に示すように Mo 含有量 18 at %以下のバルク合金の知見をもとに、最小 2 乗法により Mo 含有量と格子面間隔との相関性を求めた。その結果が(4)式である。

$$d = 0.002343 \times (\text{Mo content (at \%)} + 2.0330 \dots (4)$$

この関係式を用いれば、格子面間隔値よりモリブデン原子の固溶度を求めることが可能であり、熱処理後の各皮膜の Ni-Mo 合金相中の Mo 固溶度を推算できる。以下、この値をみかけの Mo 含有量 (Estimated Mo

content : Mo* content (at %) と呼ぶ。図 5 に残存 Mo 含有量に対する格子面間隔及び格子面間隔から求めたみかけの Mo 含有量の変化を示した。残存 Mo 含有量とみかけの Mo 含有量が一致した場合、 $\tan\theta=1.0$ の直線上にプロットはのることになる。図 5 から、非晶質グループに属する皮膜のうち残存 Mo 含有量 6 at % 以下の領域では直線にのり一致するが、非晶質皮膜で 6 at % 以上となる領域と結晶質グループに属する皮膜は残存 Mo 含有量とみかけの Mo 含有量とは一致せず残存 Mo 含有量が増えるほどずれている。

非晶質グループ皮膜の低 Mo 含有量領域では Ni-Mo 合金の変質反応は完全な均一反応であるため残存 Mo 含有量とみかけの Mo 含有量が一致するが、高 Mo 含有量領域になると、この反応は完全な均一反応ではなくなり、直線からずれると考えられる。

一方、結晶質グループに属する皮膜では、Mo 含有量が増大するにつれ格子面間隔の値は実線より右側へとシフトし、Ni-Mo 合金相中のみかけの Mo 含有量が残存 Mo 含有量より小さくなる傾向がみられる。この現象は、結晶質グループに属する皮膜の結晶化挙動がニッケル原子の拡散反応によって進行する不均一化反応による影響を受けているためと考えられる。さらに、このモリブデン原子の不均一化を伴う Ni-Mo 合金の変質反応は、Mo 含有量が大きくなるにつれ進行していることを示唆している。すなわち、結晶質グループに属する皮膜では、モリブデン原子は残存合金マトリックス中には均一に存在せず、この結果、みかけの Mo 含有量は残存 Mo 含有量より低い値を示すと考えられる。また、Mo の偏析量は、残存 Mo 含有量が高くなるにつれ増加していると考えられる。このような挙動は、このグループの残存マトリックスが、モリブデン原子の不均一化反応により Ni-Mo 合金相と Mo-rich ゾーンとから形成していると結論付けた報告¹²⁾を裏付ける結果である。

4.3 熱処理後の皮膜の比抵抗値に与えるみかけの Mo 含有量の依存性

Ni-Mo-P 合金の熱処理によって生じた Ni-Mo 合金相中のみかけの Mo 含有量は、図 5 に示す破線を用いて格子面間隔から求められる。そこで、熱処理後の皮膜の比抵抗値に与えるみかけの Mo 含有量の影響について検討を行った。

我々は無電解 Ni-P 皮膜に関して熱処理後の皮膜の比抵抗値と残存 Ni マトリックス率 (A (at %)) との間に (5) 式が成立することは既に報告した¹⁵⁾。(5) 式において k は各合金ごとに異なる値を示すが、Ni-P 皮膜では、残存マトリックス相が金属ニッケルから構成されているので、 k の値が決定できる。(5) 式より明らかなように、熱処理後の皮膜の比抵抗値は、残存 Ni マトリックス率の増加にともない減少する。すなわち、熱処理後の皮膜

の比抵抗値は、残存 Ni マトリックス率に依存しているといえる。

$$\begin{aligned} 1/\rho &= k \times A \text{ (at \%)} + 1.12 \times 10^{-2} \\ &= (7.23 \times 10^{-4}) \times A \text{ (at \%)} + 1.12 \times 10^{-2} \dots (5) \end{aligned}$$

そこで、この関係式を無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜に応用し以下の検討を行った。(5) 式における残存 Ni マトリックス率 (A (at %)) は、無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜では残存合金マトリックス率 (B (at %)) となるので (5) 式は (6) 式に変換できる。

$$1/\rho = k \times B \text{ (at \%)} + 1.12 \times 10^{-2} \dots (6)$$

上式において k は各合金ごとに異なる値を示すので、以下のようにして各皮膜の k の値を決定した。熱処理後の各皮膜の k は、 $1/\rho$ に各皮膜の 900℃ で熱処理後の比抵抗値と、(2) 式で求まる残存合金マトリックス率を代入して求めることができる。(6) 式において、 $B=100$ に外挿して求めた比抵抗値は、残存合金マトリックス率に影響されないバルク合金の値となり、従来の知見との比較が行える。そこでこの補正值と格子面間隔、すなわち、みかけの Mo 含有量との関係を図 6 に示した。なお、比較のために補正前の実験値とバルク Ni-Mo 合金の知見も図 6 に示す。実線は、バルク合金の知見を示している¹⁷⁾。

非晶質グループに属する皮膜の比抵抗値は、残存合金マトリックス率を考慮することによりバルク合金の値にほぼ一致しているが、高 Mo 含有量になるに従い、そ

Fig. 6 Relationship between interplanar spacing (d) and specific resistance (ρ) of the Ni-Mo-P alloy films after 900 °C heat-treatment.

の差は大きくなる。このずれは図 5 の挙動と対応し、完全な均一反応が生じていないことがその原因と考えられる。一方、結晶質グループに属する皮膜では、残存合金マトリックスの値が高いため、比抵抗値に対する補正值と実験値とはほとんど変化しない。また、バルク合金の挙動と比較すると、Mo 含有量が増大するにつれ、その差は大きくなる。さらに、このような補正を行っても、結晶質グループに属する皮膜の補正值はバルク合金の値より大きく、非晶質グループに属する皮膜の挙動とは異なっている。このことは、それぞれのグループが最終生成物の形成時において異なる結晶化挙動を示すという従来の報告の裏付けにもなっている。すなわち、非晶質グループに属する皮膜の比抵抗値は、Ni-Mo 合金相のみかけの Mo 含有量とそのマトリックス率の 2 つの影響を受ける。一方、結晶質グループに属する皮膜では最終的に Ni-Mo 合金相、Mo-rich ゾーンそして Ni_3P 化合物が形成し、皮膜の比抵抗値は Ni-Mo 合金中のみかけの Mo 含有量と Mo-rich ゾーンの影響を受けている。特に、結晶質グループに属する皮膜の比抵抗値は、Mo-rich ゾーン相の存在により高い値を示していると結論付けられる。

5. 結 言

以上より、無電解 Ni-Mo-P 合金の皮膜特性を支配する因子について検討を行った結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 未焼成な状態での皮膜特性、高温で熱処理をした皮膜の皮膜特性のいずれも、皮膜中の Mo 含有量だけでは説明がつかない。これらの皮膜特性は、未焼成な状態での皮膜構造により大きく 2 つに分類できることが明らかとなった。
- 2) 非晶質グループに属する皮膜は高 P 含有量のため、残存合金マトリックス率は小さく、残存 Mo 含有量は皮膜組成よりも大きい値となる。結晶質グループに属する皮膜は低 P 含有量のため、残存合金マトリックス率は大きく、残存 Mo 含有量は皮膜組成とほぼ一致する。このような相違が、皮膜組成に対する比抵抗値と格子面間隔の挙動に表れ、両グループの間に不連続性が生じるものと解釈できる。
- 3) 残存 Mo 含有量と格子面間隔の挙動をバルク合金に関する金属学的知見と比較すると、非晶質グループに属する皮膜はバルク合金の知見とほぼ同様の傾向を示すが、結晶質グループに属する皮膜は、この知見と一致しない。
- 4) 熱処理後の皮膜の比抵抗値は、残存マトリックス率

を考慮して補正值に変換できる。この値とバルク合金の知見を比較することにより、非晶質グループに属する皮膜の比抵抗値は残存マトリックスの質と量の 2 つの因子の影響を受け、一方、結晶質グループに属する皮膜では Ni-Mo 合金相の質と Mo-rich ゾーンの 2 つの因子が比抵抗値を支配していることが明らかとなった。

本研究遂行にあたり、協力頂いた早稲田大学学生、新井克矢君に深謝いたします。

(1988-3-29 受理)

文 献

- 1) A.H. Graham, R.W. Lindsay and H.J. Read ; *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 442 (1967)
- 2) P.A. Albert, Z. Kovac, H.R. Lilienthal, T.R. McGuire and Y. Nakamura ; *J. Appl. Phys.*, **38** (3), 1258 (1967)
- 3) 逢坂哲彌, 小岩一郎 ; 金属表面技術, **34**, 330 (1983)
- 4) U. Pittermann, and S. Ripper ; *Phys. Stat. Sol.*, (a) **93**, 131 (1986)
- 5) N. Miura, Y. Fuura and A. Kazami ; *IEEE Trans. Components, Hybrids and Manuf. Technol.*, **CHMT-4**, 532 (1981)
- 6) J. Dearden ; *Electrocomponent Sci. Tech.*, **3**, 103 (1976)
- 7) M. Schwartz and G.O. Mallory ; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 606 (1976)
- 8) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada and T. Osaka ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 133 (1986)
- 9) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada, and T. Osaka ; *Denki Kagaku*, **53**, 510 (1985)
- 10) I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda and T. Osaka ; *Denki Kagaku*, **54**, 514 (1986)
- 11) 小岩一郎, 山田恵三, 白田雅彦, 逢坂哲彌 ; 金属表面技術, **38**, 488 (1987)
- 12) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada, and T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **35**, 718 (1988)
- 13) L.G. Svendsen, T. Osaka and H. Sawai ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2252 (1983)
- 14) C.R. Brooks, J.E. Spruiell and E.E. Stansbury ; *Int. Met. Rev.*, **29** (3), 210 (1984)
- 15) T. Osaka, M. Usuda, I. Koiwa and H. Sawai ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, in printed.
- 16) S.T. Pai and J.P. Marton ; *J. Appl. Phys.*, **43** (11), 4836 (1972)
- 17) G. Grube and H. Schlecht ; *Z. Elektrochem.*, **44**, 413 (1983)
- 18) P.V. Guthrie and E.E. Stansbury ; "X-ray and metallographic study of the nickel-rich alloys of the nickel-molybdenum system II", Report ORNL 3078, Oak Ridge National Laboratory, Tenn. (1961)
- 19) R.E.W. Casselton and W. Hume-Rothery ; *J. Less-Common Met.*, **7**, 212 (1964)
- 20) G.I. Nosova and N.A. Polyakova ; *Phys. Met. Metallogr.*, **46**(3), 178 (1978)