無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜の作製とその構造

逢坂 哲彌*, 新井 克矢*, 増渕 長則*

The Formation and Structure of Electroless Ni-Mo-B Alloy Films

Tetsuya OSAKA*, Katsuya ARAI* and Naganori MASUBUCHI*

Electroless Ni-Mo-B alloy films plated from developed simple baths were investigated. The use of dimethylamine-borane as a reducing agent resulted in a higher Mo content (17.3 at %) than with the hypophosphite reducing agent bath. The initial addition of Na_2MoO_4 to the bath resulted in an abrupt decrease in B content and increase in Mo content in the plated film. The codeposited Mo atoms made the film amorphous even at low B contents. Crystallized Ni-Mo-B alloy films showed different structures despite the fact that they had almost the same film compositions. They were confirmed to be composed of two regions of high and low crystallization. This peculiar condition was found to be due to Mo atom segregation, which resulted in higher resistivity. The grain size of the crystallized Ni-Mo-B alloy films did not change even after heat treatment at 500 °C for 1 h.

Key Words : Electroless Plating, Ni Alloy, TEM

1. 緒 言

我々は従来の Ni-P あるいは Ni-B 二元系無電解合金にタングステン^{1)~5)}やモリブデン^{6)~11)}を共析させることにより、ニッケル系合金の新しい機能を有する薄膜を作製することを試みてきた。特に、モリブデン共析量の多い無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜は、従来よく利用されている Ni-P あるいは Ni-B 二元系と比べると著しく異なり熱変化に対する抵抗値の高安定性を有する。この熱的安定性は、500 °C 程度の熱処理に対しても微細結晶を保つことに起因し、その結果、抵抗値の熱安定性のみでなく比較的高い抵抗値を示す^{8)~10)}。

無電解ニッケル合金皮膜への Mo の共析は Mallory らによって初めて行われたが^{12),13)}、この合金はジメチルアミンボランを還元剤とすると Mo 共析量が増加することが明らかとなってきた^{6),9)}。モリブデン酸イオンは、通常はめっき反応を被毒する効果をもつため、Mallory らの最初の研究では、めっき浴に直接モリブデン酸イオンを添加せず、まずモリブデン酸イオンを錯体化し、その Mo 錯体を Ni-P あるいは Ni-B 合金浴に添加して Ni-Mo 合金を作製していた^{12),13)}。我々は、すでに浴中へ適当な錯化剤を加えることでモリブデン酸イオンを直接添加できる Ni-Mo-P 合金浴を開発し、その皮膜物性の検討を行ってきた^{8),10)}。本研究では、これらの

研究結果をふまえて、ジメチルアミンボランを還元剤とする Ni-Mo-B 浴より、モリブデン含有量の高い Ni-Mo-B 合金皮膜を作製し、特に、その熱処理効果の観点より検討を加え、すでに明らかにしてきた Ni-Mo-P および Ni-P 合金皮膜との比較により、この皮膜の特性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

本実験で用いた無電解 Ni-Mo-B 合金めっき浴の組成及び操作条件を表 1 に示す。めっき浴中で Na_2MoO_4 は金属析出を被毒することが知られており^{13),14)}、その被毒作用を抑えるために、事前に Mo-錯体を作製し、浴中に添加することにより Ni-Mo 合金が析出することが知られている^{6),7),9)}。我々の開発した浴は、グリコール酸とクエン酸 3 ナトリウムの複合錯化剤を用いることにより、直接 Na_2MoO_4 を添加しても安定に Ni-Mo 皮膜が得られるという特徴をもつ⁸⁾。今回は、浴中の Na_2MoO_4 濃度のみを変化させて皮膜作製を行った。比

Table 1 Electroless Ni-Mo-B alloy plating bath composition and operating conditions.

Chemicals	Concentration/mol dm ⁻³
(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ : <DMAB>	0.025
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·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	0~0.015

Bath temperature 70°C

Bath pH 9.0 adjusted with NaOH

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

較のため用いた Ni-P 皮膜は前報¹⁵⁾で用いたのと同じ浴組成で pH 9.0 でめっきを行った。

めっき基板には、主に 96 wt % α -アルミナセラミックス（日本特殊陶業株）を用い、TEM 用試料にはポリイミド基板（50 KA, 東レ株）を使用した。これらの基板に、 SnCl_2 溶液及び PdCl_2 溶液への浸せきを繰り返す二液型活性化処理を施し¹⁶⁾、めっきを行った。めっき皮膜の膜厚は析出時間により調整し、通常の測定では 2 μm 、TEM 用試料は約 500 $\text{\AA}$ とした。皮膜中の Mo 及び B 含有量は ICP 発光分析装置（ICAP-575 Mark II, Nippon Jarrell-Ash）により測定した。皮膜構造は X 線回折（Fe ターゲット使用、RAD-IIA, Rigaku Denki）と透過型電子顕微鏡（HU-12 A, Hitachi Seisakusho）により決定した。皮膜の比抵抗値は、四探針直流法（Model K-705 RL, Kyowa Riken）によりもとめた。皮膜の熱処理は真空中（ 10^{-5} torr）で昇温速度を $10^\circ\text{C min}^{-1}$ とし、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。

3. 結果および考察

3.1 めっきしたままの Ni-Mo-B 合金の Na_2MoO_4 濃度を因子とした皮膜物性

図 1 は浴中に添加した Na_2MoO_4 濃度が析出速度および皮膜の比抵抗値に与える影響を示す。すでに報告した Ni-Mo-P 皮膜では、Mo 錯体を添加しても⁷⁾、 Na_2MoO_4 を直接添加しても¹⁰⁾、いずれの場合でも、 Na_2MoO_4 の微量添加により著しい析出速度の減少が生じた。Ni-Mo-B 皮膜では、図 1 にみられるように析出

速度が微量の Na_2MoO_4 添加により急激に増加後著しく減少するが、その後は Ni-Mo-P 皮膜と同様に Na_2MoO_4 添加とともに析出速度の減少がみられる。図中にめっきした状態の皮膜が非晶質となる領域を示すが、Ni-Mo-P 皮膜と同様に Ni-Mo-B 皮膜も微量の Na_2MoO_4 濃度添加領域の析出速度が速い領域で非晶質となり、それ以上の添加では結晶質皮膜が得られる。

図 1 中の比抵抗値の変化を見ると、 Na_2MoO_4 微量添加領域、すなわち、析出速度が速く皮膜が非晶質の領域で異常に高い値を示す。それ以上の濃度領域、すなわち、皮膜が結晶質となる領域では $118 \mu\Omega\text{cm}$ と一定値に近づく。

図 2 は Na_2MoO_4 濃度に対する皮膜組成の変化を示す。 Na_2MoO_4 微量添加で B 含有量が急激に減少し、それに対応して Mo 含有量が増加する傾向は、Ni-Mo-P 皮膜の P と Mo の関係に類似している¹⁰⁾。 Na_2MoO_4 濃度が $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ までの領域で、皮膜中の Mo 含有量は急激に増加し、それ以上の濃度では飽和の傾向を示している。析出速度が図 1 に示すようにほぼ $1 \mu\text{mh}^{-1}$ と非常に遅くなる Na_2MoO_4 濃度 $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得られた皮膜は、Mo 含有量が最大値 17.3 at % を示す。この Mo 値は Ni-Mo-P 皮膜での 14.9 at %¹⁰⁾ や Mo 錯体を用いた Ni-Mo-B 皮膜での 14.6 at %⁹⁾ より高い値を示す。従って、ジメチルアミンボランを還元剤に用いた本浴からの皮膜は、次亜リン酸ナトリウムを用いたものより多くの Mo が共析しており、最大 Mo 17.3 at % (25.7 wt %) の皮膜を得ることができる。

皮膜中の B 含有量の急激な減少は、 Na_2MoO_4 が $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ 付近（皮膜が結晶質となる領域）から飽和値 0.9 at % に漸近する。以上より、本浴は、微量の Na_2MoO_4 添加により皮膜組成の急激な変化を伴う浴

Fig. 1 Effect of Na_2MoO_4 concentration on deposition rate and specific resistance, ρ .

Fig. 2 Effect of Na_2MoO_4 concentration on Mo and B content in deposits.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ni-Mo-B alloy films with various Na_2MoO_4 concentration using Fe target under as-plated conditions.

であることがわかる。

3.2 無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜のめっきしたままの状態での皮膜構造

図3は無電解 Ni-Mo-B 合金の代表的な皮膜のX線回折パターンを示す。 Na_2MoO_4 無添加の浴から得られた無電解 Ni-B 皮膜では、X線回折パターン図には基板として用いた α -アルミナセラミックスの回折線しか現れず、皮膜構造は非晶質状態である。この皮膜はB含有量が26.5 at %と非常に高い値を示す。浴中の Na_2MoO_4 濃度が $0.0005 \text{ mol dm}^{-3}$ および $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得られた皮膜は、Ni-B 皮膜と同様に皮膜構造は非晶質状態を示す。

無電解 Ni-B 二元合金では、皮膜の結晶構造がB含有量に大きく依存することが知られている^{17)~22)}。Ni-B 合金で皮膜が非晶質化するB含有量領域は、Gorbunova ら¹⁷⁾は24.7 at %以上、須田ら¹⁹⁾は18.4 at %以上と報告されている。一方、本報で示すNi-Mo-B 浴では、 Na_2MoO_4 濃度が $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴からのNi-Mo-B 皮膜ではB含有量が5.5 at %と低いにもかかわらず、皮膜がX線回折の結果では非晶質となっている。すなわち、 Na_2MoO_4 濃度が $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得られた皮膜は低B含有量でありながら非晶質であるという特徴を有している。このような傾向は、Mo 錯体を使用した浴でも観察されており⁹⁾、Mo がNi-B 皮膜に共析すると低B含有量でも非晶質皮膜が形成可能であると言え

る。

Na_2MoO_4 濃度が $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上では fcc Ni (111) 面に相当する回折線が現れ、結晶質皮膜となる。この fcc Ni (111) に相当するピーク位置に注目すると、 Na_2MoO_4 濃度の増加に伴い、ピーク位置がより低角度側へとシフトしている。例えば、 Na_2MoO_4 濃度が 0.005 から $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ では1.5度の低角度側へのシフトがみられた。従って、結晶質皮膜では、Ni-Mo 固溶体が形成され、fcc Ni の格子面間隔が共析した Mo 原子により拡大していることが示唆される。また、このピーク強度は、 Na_2MoO_4 濃度の増加にともない大きくなっている。しかし、図2に示すように、結晶質皮膜の組成はほぼ等しく Mo 含有量は17 at %前後である。すなわち、結晶質 Ni-Mo-B 皮膜は、ほぼ等しい Mo と B を含む状態でありながら格子面間隔およびピーク強度の相違が見られる。この事実はいへん興味深く、これらの相違は皮膜組成によるものではなくめっき条件を変えたときに生じる因子によるものと考えられる。

そこで Na_2MoO_4 濃度による皮膜の構造変化を、より詳細に検討する目的で透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。図4には、めっきしたままの状態における皮膜の TEM 像と電子線回折パターンを示す。Ni-B 皮膜では TEM 像は微細で均一な粒子状態で回折パター

Fig. 4 Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-B alloy films at various Na_2MoO_4 concentration under as-plated conditions.

ンも明らかにハローな非晶質状態を示す。 Na_2MoO_4 濃度が 0.0005 および $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ の低濃度の浴から得られた皮膜では、TEM 像において明るい部分と暗い部分とが存在しているものの、回折リングはハローであり、電子線回折によっても皮膜が非晶質であることが明らかである。ただし、 Na_2MoO_4 濃度が $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ の皮膜は、TEM 像のコントラストを考えると Ni-B のような均一な非晶質ではない。

一方、X線回折の結果では結晶性を示した Na_2MoO_4 濃度 $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得られた皮膜の TEM 像には一部にモアレ像の存在が認められる。また、この皮膜の電子線回折リングは、図 4-b), d), f) とはきわめて異なり、ハローなリングと所々に輝点の存在するシャープなリングとが重なりあったものである。TEM 像の結果を考えると、モアレ像の部分に相当する結晶性の高い部分がリング中の輝点と対応し TEM 像のコントラストの低い部分がハローなリングに対応していると考えられる。すなわち、TEM の結果からこの皮膜は結晶性の異なる 2 つの部分から構成されていることが明らかである。従って、図 3 の X線回折結果で fcc (111) 面のピークがブロードとなるのは、結晶性の高い部分に結晶性の低い部分が混在しているためと考えられる。

浴中の Na_2MoO_4 濃度が $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得られた皮膜は、 $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得られた皮膜と比較して、TEM 像では粒径が小さくなりモアレ像は観察されない。また電子線回折ではハローなリングが消失し fcc Ni に相当するリングのみが観察された。従って、この皮膜では結晶性の異なる 2 つの部分がほとんど観察できない。

皮膜が結晶質となる Na_2MoO_4 添加領域において、図 3 の X線回折の結果を考慮して以上の結果をまとめると、浴中の Na_2MoO_4 濃度が 0.005 より $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ と増加するにつれ、皮膜中の結晶性の異なる部分の差が減少し、皮膜全体の結晶性は高くなるが、図 4 の g) と i) から見られるように結晶性の高い部分の粒子が微細化する。すなわち、 Na_2MoO_4 濃度が $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得た皮膜の方が、X線回折でのマクロな結晶性は高いが、透過型電子顕微鏡によるミクロな部分の状態では、結晶粒子の微細化によるモアレ像や回折リングでの輝点の消失という結果となった。従って、本研究で得られる Ni-Mo-B 皮膜の構造は析出状態が均一でなく、結晶性の高い部分と低い部分とが混在しているが、析出粒子の微細化によりその差は明確ではなくなってくる、と結論づけられる。

3.3 無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜の Mo 原子の偏析

すでに考察したように結晶質皮膜は、結晶性の高い部分と低い部分とが混在する皮膜であることを明らかにしてきた。我々は、Ni-Mo-P 皮膜についてもすでに同様

Fig. 5 Effect of Mo content on interplanar spacing, d , under as-plated conditions and after 500 °C heat treatment.

な挙動が生じていることを報告し、その現象が Mo 原子の結晶粒子内での偏析によることを明らかにした^{(10),(11),(23)}。そこで、本報における Ni-Mo-B 皮膜について、めっきしたままの状態における Mo 原子の偏析状態を考察するためにバルク Ni-Mo 合金および Ni-Mo-P の知見と比較しながら格子定数と Mo 含有量の関係の検討を行った。バルク Ni-Mo 合金に関する従来の知見は、Mo 含有量 18at% 以下の領域に適用できる Mo 含有量と格子面間隔の関係をいくつかの論文値^{(24)~(28)}から考察し、前報⁽¹¹⁾で次のような相関式を得ている。

$$\text{Mo content (at \%)} = 426.8 * (d_{\text{Ni(111)}} - 2.0330)$$

この関係式は、バルク Ni-Mo 合金については、X線回折の結果より求められる格子面間隔から皮膜の Mo 含有量が求められることを示している。図 5 は、無電解 Ni-Mo-P 合金及び無電解 Ni-Mo-B 合金のめっきしたままの状態と 500 °C で 1 時間熱処理した後の、皮膜組成と格子面間隔との関係を示す。また上記の関係式を実線として図中に示した。ここで用いた Ni-Mo-P 皮膜は前報⁽¹⁰⁾に示したデータである。この図より、無電解 Ni-Mo-P 合金の格子定数はバルク Ni-Mo 合金の値よりもいく分大きい値を示すが傾きはほぼ同じ傾向である。一方、本報で検討している無電解 Ni-Mo-B 合金は、プロットがほぼ直線となるが、その傾きは大きく異なり、その傾向はバルク Ni-Mo 合金とはまったく一致していない。すなわち、Ni-Mo-B 合金では Mo の共析量のわずかな増加に伴い (Mo 16.4 at % ~ 17.1 at %) 格子定数が急激に増加している。また 500 °C 1 時間の焼成で、Ni-Mo-P 合金では、プロットがバルク Ni-Mo の関係式にほぼ一致している。また、Ni-Mo-B 合金もバルク値

Fig. 6 Effect of heat treatment temperature on specific resistance of Ni-Mo-B and Ni-P alloy films.

にはほぼ近づいている。以上より、無電解 Ni-Mo-P 合金はバルク Ni-Mo 合金よりめっきしたままの状態でも Mo 含有量が結晶粒中にやや偏析しているようだが、バルク Ni-Mo 合金に近い傾向を持つ。一方、無電解 Ni-Mo-B 合金はバルク Ni-Mo 合金とは大きく異なり、皮膜内の Mo 組成は全体としては変化していないが結晶粒中の部分においては Mo 含有量の偏析が生じていると考えられる。さらに、500℃焼成による格子面間隔の変化より、析出したままの状態では Mo 原子の偏析が起きていた状態が、結晶粒中の Mo 偏析割合が減少することが明らかとなり、その変化の度合は Ni-Mo-P 合金よりも Ni-Mo-B 合金で著しい。

3.4 無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜の熱処理による物性変化挙動

図 6 に、代表的な Ni-Mo-B 合金皮膜の抵抗値の熱処理挙動を示す。参考に Ni-P 皮膜 (pH 9.0 浴)¹⁵⁾ の抵抗値の熱処理挙動を併記する。Ni-P 皮膜にみられるように通常の無電解 Ni 合金の抵抗値は熱処理温度の増加に伴い減少し 300℃付近の温度で急激に減少した後一定値に達する。Ni-Mo-B 皮膜では、これと異なり 2 つの大きな特徴をもつ。1 つは、比抵抗値が熱処理温度の増加にともない一旦増加する傾向を示し、比較的高温側まで抵抗値が安定に保たれている。これは Ni-Mo-P 皮膜でもすでに確認されている^{6)~10)}。無電解 Ni-Mo-B 皮膜では、さらに、 Na_2MoO_4 濃度が $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ で代表される非晶質皮膜が、非常に高い比抵抗値を示す。このようにめっきしたままの状態でも $300 \mu\Omega\text{cm}$ と金属皮膜としては考えられないような高い比抵抗値を示すことは興味深い。しかしながら、 $2 \mu\text{m}$ 厚のこの皮膜を SEM 観察すると、わずかなひび割れのような状態が確認された。TEM 試料における薄膜状態ではこのようなことはない

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Ni-Mo-B and Ni-P alloy films using Fe target under as-plated conditions and after 500℃ heat treatment.

- Ni-Mo-B alloy films plated from $0.0025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ concentration bath.
- Ni-Mo-B alloy films plated from $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ concentration bath.
- Ni-Mo-B alloy films plated from $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ concentration bath.
- Ni-P alloy films plated from pH 9.0 bath.

ので、厚膜となると内部応力の高い膜のためひび割れのような状態が生じるのであろう。従って、このように高い比抵抗値を示す非晶質皮膜は厚くなった時のひび割れ等の因子が影響しているのであろう。

3.5 無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜と Ni-P 皮膜の比較

無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜の特徴を明らかにするために、無電解 Ni-P 皮膜を参考にして熱処理効果を検討した。図 7 に各合金皮膜の X 線回折結果を示す。代表的な熱処理温度として比抵抗値が高くなる 500℃を選びめっきしたままの状態と比較した。Ni-P 皮膜は、未焼成な状態では結晶性が低い皮膜であるが、500℃での焼成により結晶化が進行し fcc Ni と Ni_3P 化合物とが生じている。Ni-P 皮膜では熱処理に伴い皮膜の結晶粒径が増大し、その結果皮膜の比抵抗値が減少することが報告されている²⁹⁾。また、Ni-P 合金皮膜に関する従来の知見によれば、P 含有量の減少にともない、熱処理後の fcc Ni のピーク強度は増大することが報告されている³⁰⁾。Ni-Mo-B 皮膜は、浴中の Na_2MoO_4 濃度 $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$

Fig. 8 Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-B and Ni-P alloy films under as-plated conditions and after 500 °C heat treatment.

- a), b) ; Ni-Mo-B alloy films plated from 0.0025 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.
 c), d) ; Ni-Mo-B alloy films plated from 0.005 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.
 e), f) ; Ni-Mo-B alloy films plated from 0.01 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.
 g), h) ; Ni-P alloy films plated from pH 9.0 bath.

の浴より得られた非晶質皮膜は500℃でのNiのピークが出現するが、Ni-P皮膜のように鋭いピークは出現せずそれほど結晶化は進んでいない。またNiピークはちょうど400℃熱処理から出現しており結晶化がNi-P皮膜に比べて高温側になっている。さらに結晶質皮膜が得られるNa₂MoO₄濃度0.005および0.01 mol dm⁻³の皮膜では半金属成分であるB含有量が少ないにもかかわらず、熱処理後のfcc Niに相当するピーク強度は低く、半値幅は大きい。さらに熱処理前後の皮膜構造についてTEM及びTHEED観察した結果を図8に示す。図8-g), h)に示すように、Ni-P皮膜は微粒子の集合体から、500℃の熱処理により結晶化した大きな粒子が積み重なった状態へと変化している。またTHEEDパターンはfcc Niに相当するリングがシャープになり結晶性も向上している。すなわち、Ni-P皮膜では熱処理により粒径が著しく増大し、これが結晶性の向上と抵抗値の減少を引き起こしている。一方、Ni-Mo-B皮膜では、THEEDパターンより結晶性の向上が認められるが、結

晶粒径の変化はみられず、未焼成時の粒径とほぼ等しい。この状態は非晶質膜の図8-a), b)であっても同様で、図7では500℃熱処理でNiのピークが生じているが、粒子が大きく成長しない。このように、結晶粒径が細かく500℃熱処理に対してもほとんど変化しないことはすでに報告したNi-Mo-P皮膜と同様で¹⁰⁾、Ni-Mo系の無電解めっき皮膜の特徴といえる。このことが、Ni-P皮膜とは異なり抵抗値の減少が熱処理により生じない原因といえる。図6において、500℃熱処理でめっきしたままの皮膜よりも比抵抗値が増加する現象は、すでにNi-Mo-P皮膜で報告したように熱処理によりニッケル粒子内で粒子中心部にニッケルが集まり、Mo原子がめっきしたままの状態よりは粒界に多くなり粒界抵抗が増加するためと考えられる。

4. 結 言

Na₂MoO₄をあらかじめ錯体化せず単に浴中に添加する単純浴より無電解Ni-Mo-B合金皮膜を作製し、その構造と熱処理挙動を検討し、以下の結果を得た。

- 1) Na₂MoO₄を直接添加可能とする単純浴に還元剤としてジメチルアミンボランを用いて最大17.3 at %のMoを共析する無電解Ni-Mo-B合金皮膜を得た。
- 2) 少量(0.005 mol dm⁻³)のNa₂MoO₄添加で皮膜中のB含有量は急激に減少し、Mo含有量は急激に増加した。それに伴い皮膜構造が非晶質より結晶質に変化した。
- 3) 無電解Ni-Mo-B皮膜は無電解Ni-B皮膜より低B含有量(5.5 at %)でも非晶質を保っている。
- 4) 結晶質のNi-Mo-B皮膜は浴中のNa₂MoO₄濃度に関係なく皮膜組成がほぼ等しいにもかかわらず、X線回折からの結晶性は異なる皮膜である。
- 5) 結晶質のNi-Mo-B皮膜は、結晶性の高い部分と低い部分の2つの部分から構成されている。
- 6) 結晶質Ni-Mo-B合金皮膜中のMo原子はめっきしたままの状態できちんと偏析している。
- 7) 結晶質Ni-Mo-B皮膜は500℃1時間の熱処理によっても粒径は増大せず、熱的構造安定性が高いことが確認された。

謝 辞

本研究において、早稲田大学理工学部助手小岩一郎君、同大学院修士課程学生臼田雅彦君に実験結果のディスカッションに加わってもらったのでここに謝意を記す。

(1988-5-28 受理)

文 献

- 1) 逢坂哲彌, 沢井秀夫, 音居文雄, 二瓶公志; 金属表面技術, **31**, 661 (1980)
- 2) 逢坂哲彌, 音居文雄, 沢井秀夫; 金属表面技術, **32**, 13

- (1981)
- 3) 逢坂哲彌, 沢井秀夫, 笠井直記; 金属表面技術, **32**, 615 (1981)
- 4) 小岩一郎, 逢坂哲彌, 沢井秀夫; 金属表面技術, **34**, 600 (1983)
- 5) H. Sawai, T. Kanamori, S. Shibata, K. Nihei, T. Osaka, I. Koiwa, M. Nishikawa; Proc. of INTERFINISH'84, Israel, p. 323 (Oct., 1984)
- 6) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada, T. Osaka; *Denki Kagaku*, **53**, 510 (1985)
- 7) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada, T. Osaka; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 133 (1986)
- 8) I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda, T. Osaka; *Denki Kagaku*, **54**, 514 (1986)
- 9) T. Osaka, I. Koiwa, K. Yamada, M. Nishikawa, M. Usuda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3117 (1987)
- 10) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada, T. Osaka; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 718 (1988)
- 11) 逢坂哲彌, 臼田雅彦, 小岩一郎, 沢井秀夫; 金属表面技術, **39**, 717 (1988)
- 12) G.O. Mallory; *Plating and Surface Finishing*, **63**(6), 34 (1976)
- 13) G.O. Mallory, T.R. Horhn; *Plating and Surface Finishing*, **66**(4), 40 (1979)
- 14) F. Pearlstein, R.F. Weightman; *Electrochem. Tech.*, **6**, 427 (1968)
- 15) 逢坂哲彌, 小岩一郎; 金属表面技術, **34**, 330 (1983)
- 16) L.G. Svendsen, T. Osaka, H. Sawai; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2252 (1983)
- 17) K.M. Gorbunova, M.V. Ivanov, V.P. Moiseev; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 613 (1973)
- 18) 渡辺 徹, 田辺良美; 日本金属学会誌, **39**, 831 (1975)
- 19) 須田英男, 渡辺 徹, 見崎吉成, 田辺良美; 日本金属学会誌, **45**, 5 (1981)
- 20) 須田英男, 渡辺 徹, 見崎吉成, 田辺良美; 日本金属学会誌, **45**, 117 (1981)
- 21) 池田義秋, 渡辺 徹, 田辺良美, 細井 純; 日本金属学会誌, **47**, 175 (1983)
- 22) 増井寛二, 榊田晶明, 丸野重雄, 川口 健; 金属表面技術, **36**, 50 (1985)
- 23) T. Osaka, K. Arai, Y. Yamazaki, T. Namikawa; *Jpn., J. Appl. Phys.*, in press
- 24) C.R. Brooks, J.E. Spruiell, E.E. Stansbury; *Int. Met. Rev.*, **29**(3), 210 (1984)
- 25) G. Grube, H. Schlecht; *Z. Elektrochem.*, **44**, 413 (1938)
- 26) P.V. Guthrie, E.E. Stansbury, "Report ORNL 3078, Oak Ridge National Lab.", Tenn. (1961)
- 27) R.E.W. Casselton, W. H. Rothery; *J. Less-Common. Met.*, **7**, 212 (1964)
- 28) G.I. Nosova, N.A. Polyakova; *Phys. Met. Metallogr.*, **46**, 178 (1978)
- 29) S.T. Pai, J.P. Marton; *J. Appl. Phys.*, **43**(11), 4836 (1972)
- 30) J. -P. Randin, P.A. Maire, E. Saurer, H.E. Hintermann; *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 442 (1967)
- ~~~~~