非晶質めっき

——作製、構造、物性——

渡 辺 徹*

Amorphous Plating – Preparation, Structure and Physical Properties –

Tohru WATANABE*

めっき法による非晶質金属および合金の作製方法と、
得られためっき膜の構造と物性について概説した。

1. はじめに

非晶質金属が極めて特異な物性を持っていることはいうまでもない。非晶質金属はスパッタリング法、蒸着法、液体急冷法によって得られ、ここ十数年多くの興味ある研究テーマを提供し、物理学や材料学における一つのジャンルを確固たるものとした。さらにそのいくつかはすでに実用材料として結実している。

しかし非晶質金属は上記方法とは別にめっき法でも極めて容易に作り得る¹⁾。むしろ1930年から多くの研究者がそれを示唆しており、めっき法は非晶質金属の元祖ともいえる。それにもかかわらず、得られた非晶質めっき膜を材料学的な見地から検討した研究はほとんどない。

著者はこれまでに種々の非晶質めっき膜を作製し、さらに物性を測定することによって、非晶質めっき膜の物性もやはり結晶質めっき膜とは大きく異なった物性を示すことを明らかにした¹⁾。その結果、非晶質めっき膜は新材料としての可能性を十分にもっており、今後大いに検討されるべき分野であると考えている。

さらにめっき法による非晶質金属の作製は、次のように他の方法にはない大きなメリットを持っている。

a) 他の方法では得られない非晶質金属や合金が得られる。

b) 結晶質から非晶質へ連続的に構造を変化させるものがある。

c) 複雑な形状の部材および非電導体の部材に被覆が可能

d) 大面積およびバルキーな材料作製が可能

e) 連続操作による大量生産が可能

f) めっき条件（例えば電流密度や温度など）を変化させることによって構造や組成を変化させ、容易に組成勾配膜および構造勾配膜さらに多層膜を作り得る。

ここではこれまでに明らかになった非晶質金属や合金の種類、作製条件、物性等について概説する。

2. 作 製

非晶質めっき膜は電析法によっても無電解めっき法によっても得ることができる。表1にこれまでにめっき法によって得られた非晶質又は非晶質状構造（非晶質の構造の定義が確立されていないので、このような用語を用いることに異論はあると考えるが、ここではいわゆる電子線回析およびX線回析図形がブロードであるが、他の実験において結晶質的な挙動を示すものを呼ぶ）をとる金

* 東京都立大学工学部 工業化学科
〒158 東京都世田谷区深沢2-1-1
☎ 03-717-0111

* Tokyo Metropolitan University
1-1, Fukasawa 2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158

表1 めっき法によって得られる非晶質および非晶質状合金

電 気 め っ き		無電解めっき
Ni - P	*Cr	*Ni - B
*Ni - S	*Cr - W	*Co - B
Fe - P	*Cr - Mo	Co - P
Co - Ni - P	*Cr - Fe	*Ni - P
*Co - S		*Ni - Co - B
Ni - W	Bi - S	Ni - Fe - P
*Co - W	*Bi - Se	Ni - Mo - P
Co - Re	Cd - Te	Ni - Co - P
Co - V	*Cd - Se	Ni - W - P
*Fe - W	Cd - S - Se	
*Fe - Mo	Si	
*Co - Mo	Si - C - F	

*印：我々の研究室で開発または検討を行ったもの

図1 電析法によるNi-S合金膜のX線回折図形

属及び合金の種類をすべて示した。

現在ではまだ合金の種類は多くはないが、今後積極的に非晶質の作製を試みるならば、さらに新たな合金も開発されると考える。ここでは表1の合金をおおまかに分類し、それら非晶質の作製条件について分類ごとに述べる。分類方法は必ずしも適当ではないかも知れないが、ここでは便宜的に行った。

2-1 P, B, S混入型

電析、無電解めっきにかかわらず、Fe族遷移金属中へP, B, Sなどの半金属元素を混入させることによって非晶質合金を得ることができる。それら合金元素がめっき膜中へ熱平衡状態図の共晶点組成付近か、それ以上混入した時に非晶質が得られる。従ってこの分類のものはP, B, Sをいかに多く膜中に混入させるかが非晶質合金作製の条件となる。

電析法でP, B, Sなどを混入させる場合には添加剤(H₃PO₃, H₃BH₃, Na₂S₂O₃など)を浴中へ加える。より多くのP又はSを混入させるためには、それらの添加量を多くするか、又は低電流密度側および浴の低pH側で電析を行う。しかし、めっき温度にはあまり影響されない。図1に電析法によって得られたNi-S合金膜のX線回折図形を示す。電析電流密度が低い時はSの混入量が多く、非晶質めっき膜となり、さらに電流密度が上がると非晶質状めっき膜からNiの微結晶の集合体と

してのめっき膜となる。

一方、無電解めっきの場合、用いた還元剤(Na-HPO₂, NaBH₄, DMABなど)からめっき膜中へP又はBが混入する。P又はBは還元剤の濃度が高いか、めっき温度の低い時、さらに低pH側で混入量が多くなり非晶質を得やすい。この系においては第三、第四の合金元素を添加し、三元、四元系の非晶質合金を得ることができる。合金元素としてのW又はMoが誘起共析したり、安定剤中のTi又はPbなどが合金化すると、PおよびBの混入量は低下する。

それでも非晶質構造は保たれるが、それらの混入量が多くなると結晶質になりやすい。P, B, Sは前述したようにFe族遷移金属中へ混入するが、混入しやすいものとしにくいものがある。このうちNi中へはこれらの元素は最も多く混入し、非晶質化が容易である。無電解CoめっきにおいてBの混入を試みたが、完全な非晶質には至らずいわゆる非晶質状のものしか得ることはできなかった。

2-2 誘起共析型

電析においてはW, Mo, Re, Vなど、単独で析出させることのできない元素をFe族遷移金と誘起共析させることができる。一般にこれらの混入元

図2 誘起共析法による(a) Fe-W, (b) Co-W 非晶質膜の作製条件
Am.; 非晶質膜の作製領域 Cry.; 結晶質膜の析出領域
Mix.; 非晶質および結晶質の混合する領域

素が多い時に Fe, Co, Ni 系の非晶質合金を得ることができる。得られた非晶質中の W, Mo, Re, V などの濃度は熱平衡状態図中の共晶点組成のものもあるが、必ずしも熱平衡状態図中の特別な位置ではない。

これらの元素の共析量を増加させるためのめっき条件は合金の組み合わせや錯体の形等でまちまちである。これは塩の種類や錯体の種類によって共析のメカニズムが異なることを意味する。図2は誘起共析法で Fe-W, Co-W めっきを行う時に浴のイオン濃度と電流密度を変化させて得られる膜の構造を示したものである。Am. は非晶質, Cry. は結晶質の得られるめっき条件である。又, Mix. はその混合の構造をとる領域である。非晶質膜はいずれも高 W 濃度で高電流密度側で得られることがわかる。

一般に共析元素量が多くなる条件では電流効率は低下し、水素ガスの発生がはげしくなるが、この水素が膜中へ混入し、非晶質形成に寄与するとの説もある。しかし、Fe-Mo 合金では Mo 共析量の増加とともに電流効率が上昇するとの報告もあり、非晶質形成のメカニズムは複雑である。

浴の pH の影響も統一적ではなく、合金の組み合わせ、または pH 調整剤の種類によって共析量の違いがある。例えば Fe-Mo や Co-Mo はアンモニア水で pH 調整した場合、共析量は多いが水酸化ナトリウムで pH 調整した場合はそれほど多くはない。又同じような浴を用いても、Fe-Mo では pH 2.8 で Mo を最も多く共析させるが、Co-Mo では pH 5.0 で最大量となったり、それぞれに

共析のための最適 pH 値がある。

さらにめっき温度の変化やパルス電流の使用によっても共析量は異なる。しかしいずれもこの誘起共析の方法での非晶質の作製は電流効率も高く容易である。又多元系の合金も作成可能である。

2-3 Cr 系型

Cr 系の非晶質においては純 Cr の非晶質が得られており、この非晶質に W, Mo 及び Fe を混入させて合金を作ったものである。従って添加元素を変えて混入させれば、さらに種々の Cr 系非晶質合金が得られるものと考えられる。非晶質 Cr めっきの浴は三価の Cr イオンを含む浴において、また低電流密度側で非晶質めっき膜が得られる。

電流密度が高くなると非晶質マトリックス中に約 10 nm 径の立方体状結晶が散在するようになる。この非晶質 Cr めっき膜の得られる条件は極めて電流効率が低く、0.01% 以下である。従ってめっき中に多量の水素が発生し、膜中に含有される。この水素の膜中への混入が Cr めっき膜の非晶質化の原因であると考えられる説もある。従って Cr に H 合金ということもできる。この非晶質 Cr-W, Mo, Fe を合金化させることができるが、各々の合金化量はそれぞれ、8.6 at %, 12.3 at %, 8.2 at % までである。また合金化は非晶質作製を容易にし、より高電流密度側でも非晶質が得られるようになる。

2-4 半導体系型

半導体系型の非晶質めっきは水溶液又は非水溶液又は非水溶液で得られ、析出機構が複雑である。例えば Cd-Te は水溶液であるが、Cd-Se は D

MSO, Bi-SはDEG, Siはホルムアミドや酢酸溶液等で得ている。非晶質の作製条件は統一的不是ではないが、めっき温度も大きなファクターとなっており、高温よりも低温めっきで得られ、又Seを含有するものはSeの多い方で非晶質化する。

3. 構造

非晶質の構造については前述したように、定義がまだはっきりしないので膜の構造を詳細にいうことはできないが、大まかに非晶質めっき膜の作製条件による構造への影響について次のように二つに分けることができる。

① P, B, S混入型および半導体系型の多くのものは合金濃度によって微結晶の集合体としてのめっき膜から、次第に結晶粒径を微細化し、ついには非晶質に至る(図1)。このようにめっき条件の変化によって連続的に構造を変化させるもの。

② 非晶質の最適作製条件からはずれると、非晶質中に比較的粗大な結晶が散在し、さらに条件からはずれると結晶質のみのめっき膜となる不連続型に分けられる。

①は前述したいわゆる非晶質状めっき膜が得られるものである。即ち、めっきしたままの膜のX線回折図形がいずれもブロードな回折図形を示しても、それらを種々の温度に加熱し、X線および電子線回折図形を解析し、さらに電顕観察を行う

と、それぞれに安定相に至る過程が少しずつずれており、もとのめっきしたままの膜の構造がわずかず異なっていたことを示唆する。

このように混入元素の量の変化によって構造を連続的に変化しうるのは物性値も連続的に異なったものを得ることができることを意味する。

②は誘起共析およびCr系型で見られるもので、その作製条件と構造の関係は液体急冷法による非晶質合金の作製条件に似ている。

4. 物性

非晶質材料の最大の特徴は構造の均一性にある。多結晶材料においては、多くの粒界や格子欠陥の存在があり、又単結晶においては結晶異方性の問題などがある。しかし、非晶質材料はマクロ的には理想的な均質性を持っている。これが非晶質が種々の特異な材料学的物性を持つ原因になっている。一方、この材料の大きな欠点は熱的に不安定であることである。その一つの判定基準である結晶化温度の向上は大きな課題となっている。

ところで、非晶質めっき膜も液体急冷法で得られる非晶質と同様に多くの興味ある物性が見出されている。例えば、耐食性においては非晶質Cr, Cr-W, Cr-Mo, Cr-Fe合金、さらに誘起共析によるFe-W, Co-Wは硫酸、硝酸、塩酸に対して極めて高い耐食性を示し、またCo-Mo非晶質

図3 非晶質Cr (a)および非晶質Cr-Mo合金膜(b)の結晶化に関するT.T.T.図

写真1 Co-Mo 非晶質めっき膜の表面および断面

は水酸化ナトリウム溶液などのアルカリに対して高い耐食性を示す。これらの合金は同一組成で結晶質の構造をとる場合はほとんど耐食性を示さない。またこれらの非晶質めっき膜の表面にはワレやピットは全く認められず、めっき膜上に生成する不動態皮膜は極めて均質でかつ強固であることがわかる。

さらにこれらの非晶質めっき膜は結晶化温度が高く、熱的に極めて安定である。例えば、非晶質 Cr, Cr-Mo 合金の結晶化の T. T. T. 曲線を作成し測定したところ図 3 の如くになった。即ち 100 分加熱による結晶化温度は非晶質 Cr で 630 K, 非晶質 Cr-Mo で 690 K である。また Fe-W, Co-W, Fe-Mo, Co-Mo 非晶質合金を 20 K/min で加熱したところ結晶化温度はそれぞれ約 1070 K, 920 K, 970 K, 950 K である。

磁気的性質については、P や B を混入させる無電解めっき法で特に多くの研究報告がある。それらは特に非晶質膜として取り扱ったものではないが、P や B の混入による結晶の微細化を磁区の微細化、そして高密度記録材料にむすびつけて研究しているものである。

半導体型系においてはいずれもソーラーセルとしての機能膜をねらったもので、非晶質 Si 膜についての研究もあり、今後の成果が期待される。また、無電解 Ni-W-P および Ni-Mo 合金では良い薄膜抵抗体であるとして研究が始められている。

写真 1 に例として電析 Co-Mo 合金めっき膜の表面および断面の SEM 写真を示す。写真中表面のワレは SEM 試料作製時に入ったもので、

めっきしたままのものにはこのようなワレはない。表面および断面とも凹凸はなく、均一に膜が成長していることがわかる。この膜は Mo 量が多いため、ぜい性破壊をしたが、Mo の少ない非晶質膜は延性破壊をする。Ni-P および Ni-S 合金も非晶質構造をとるとむしろ硬さは低下し延性を示す。

5. おわりに

めっき技術およびめっき業界は現在大きな転換期にきており、その方向が模索されている。それに答える一つの方向はここで述べた非晶質にかぎらず、機能めっきであろう。機能めっきもこれまで種々検討されてきたが、ここでさらにもう一步進める必要があろう。それには、機能めっき技術を表面被覆技術の高度化したものと考えより、全く立場を変えて、めっき技術を新たな材料開発の手段と考え、蒸着やスputタリング技術と同程度か、もしくはそれ以上にまで上げるべく、いわゆるハイ・テクノロジーとして技術開発をすべきである。

セラミックス技術が『ファイン・セラミックス』として大きな転換に成功した如く、めっき技術が『ファイン・プレーティング』として新たな発展をすることを期待する。めっき膜の微細構造や膜の物性を詳細に観察し、さらに作製技術の特異性を考える時、その可能性は十分にあると考える。膜の物性は必ず膜の微細構造に由来するものであり、その微細構造を詳細に観察し²⁾、それを任意に制御することこそめっき技術の向上につながるものであろう。

参考文献

- 1) 渡辺 徹, 田辺良美; めっき法による非晶質の生成 金属表面技術, **32**, (12) 600 (1981)
- 2) 渡辺 徹, 田辺良美; めっき膜の透過電子顕微鏡用試料作製技術, 金属表面技術, **33**, (7) 318 (1982)