

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：平成21年～平成23年

課題番号：21560692

研究課題名（和文） 電気化学析出膜における水素誘起低温固相反応の解明とその応用

研究課題名（英文）

Elucidation of the mechanism of low-temperature type solid state diffusion induced by hydrogen atoms in electrodeposited films

研究代表者 松田 均 (Matsuda Hitoshi)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60118015

研究成果の概要（和文）：

本研究において、電気化学析出膜における室温再結晶現象のメカニズムを明らかにした。すなわち、これらの膜の析出過程で導入された水素に起因する超多量空孔によって金属原子の拡散が促進される。昇温脱離分析のプロファイルから、空孔-水素クラスターに対応するピークが認められた。また、膜中水素量に応じて結晶粒径は増大した。これらの結果から、上記の室温再結晶現象は、水素導入によって発生した超多量空孔に起因することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

The mechanism of recrystallisation observed at room temperature in electrodeposited films has been examined in light of the enhancement of metal atom diffusion by hydrogen induced superabundant vacancies. Thermal desorption spectroscopy revealed that the films electrodeposited showed a pronounced peak, which was ascribed to the break-up of vacancy-hydrogen clusters. The grain size of the films increased as hydrogen desorption proceeded. These results indicate that the room temperature recrystallisation of electrodeposited films is caused by hydrogen induced superabundant vacancies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成21年度	1,900,000	570,000	2,470,000
平成22年度	500,000	150,000	650,000
平成23年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料学・金属物性

キーワード：拡散・相変態・状態図

1. 研究開始当初の背景

めっき膜の特異性に対して、膜析出プロセスで金属イオンとともに中性化された水素原子の共析が影響する可能性については、古くから議論されてきた。しかしながら、水素の原子レベルでの挙動やその定量的取り扱いは遅れていた。また、膜の構造、物性におよぼす共析水素の影響についての詳細な検討は行われておらず、エレクトロニクス実装の要素技術としての信頼性向上のネックとなっていた。

2. 研究の目的

下記の2点を明らかにすること、および、それらを達成するための実験方法確立することを目的とした。

- (1) 電析膜中への水素の共析と存在状態
- (2) 電析膜の構造に対する水素の影響

3. 研究の方法

- (1) 膜中の共析水素量の評価には、本研究で、開発した昇温脱離分析装置 (TDS) を使用し、スペクトルから、水素の存在状態を、また、各スペクトルピーク面積から、各状態における水素の定量を行った。
- (2) 水素の透過量は、今回、開発した電気化学的透過量測定装置によって、定量した。
- (3) 水素以外の元素の定性・定量分析および、膜構造解析は既設の ICP, GDOES, XRD, TEM などの装置により実施した。

4. 研究成果

上記の目的を達成するため、検討対象として、Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Rh, Ni-Fe, Ni-Co, Ni-P, Ni-B, Co-B, Fe-C などの各めっきを採用した。それぞれの作製条件を慎重に検討した上で、析出膜の評価を行った。その成果を要約する。

電析膜中への水素の共析と存在状態

めっき反応における水素 (イオン・原子・分子) の物質収支を定量的に評価し、次の3点を明らかにした。

(a) 水素の存在状態の分類

- ・析出界面で気体化する水素: 「分子状水素」
 - ・膜中に共析する水素: 「膜中水素」
 - ・膜を透過する水素: 「透過水素」
- の3つに分類でき、それぞれ定量化できる。

(b) 水素の定量

膜中水素の定量は、Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Rh, Ni-Fe, Ni-Co, Ni-P, Ni-B, Co-B, Fe-C で実施し、作製条件、膜の結晶構造、結晶粒径等の関係を明らかにした。

水素の透過量の定量法を確立し、作製条件、素地、膜構造との関係を検討した。

これらの結果を総合すると、下記のようなる。

- ・大部分(99%以上)は、「分子状水素」として溶液中に放出される。
- ・「膜中水素」+「透過水素」は、反応に関与する全水素(モル)の0.1~0.01%である。「膜中水素」と「透過水素」の比率は、作製条件(電流密度、添加剤)により系統的に変化する。
- ・「膜中水素」の含有率は、 10^{-2} ~ 10^{-7} at%である。(Fe: 5.0×10^{-2} , fccCo: 9.0×10^{-4} , Ni: 7.0×10^{-4} , Cu: 5.4×10^{-4} ,等)であり、ジューベルツ則から予想できる同種のバルク金属より1桁~3桁程度高い値である。
- ・これらの値は、作製条件によって系統的に変化する場合が多い。

電析膜の構造に対する水素の影響

「膜中水素」の挙動に注目すると、「水素共析による格子変態」(Co, Co-Ni, Co-B めっき) 「水素共析に伴う拡散促進と低温再結晶」(Cu, Co, Rh めっき)などの現象がみられる。すなわち、めっき膜は、過飽和に水素を固溶した「金属-水素」合金ととらえることができ、この点で、(高温・高水素圧下で)水素を固溶したバルク金属との接点が見出すことができる。本研究では、バルクの見いだされている基本的現象との良好な対応を見出し、それに基づき考察を行った。

本研究の成果として、次の3点が挙げられる。

- (1) めっきプロセスにおける水素の収支を定量的に測定し「膜作製条件-膜中水素」の関連性の評価に成功した。
- (2) 「膜構造-膜中水素」の関連性を検討し、めっき特有の膜構造やその経時変化に対して膜中水素の寄与がきわめて大きいことを明らかにした。
- (3) 作製条件 - 水素量 - 膜構造の一連の流れを明快にすることができるようになり、膜の物性のコントロールの道筋が開けた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① N. Fukumuro, T. Adachi, S. Yae, H. Matsuda, Y. Fukai, Influence of hydrogen on room temperature recrystallisation of electrodeposited Cu films: thermal desorption spectroscopy, Trans. Inst. Met. Finish., 査読有, Vol. 89, No. 4, 2011, pp.198-201
DOI:[10.1179/174591911X13082997023873](https://doi.org/10.1179/174591911X13082997023873)
- ② 福室直樹, 成田真嗣, 八重真治, 松田均, Rh 電析膜中の水素誘起超多量空孔の影響, 表面技術, 査読有, Vol.62, No.6, 2011, pp.317-318
DOI:[10.4139/sfj.62.317](https://doi.org/10.4139/sfj.62.317)
- ③ T. Takemoto, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda, Thermal Desorption Spectroscopic Study of Hydrogen in Electrodeposited Ni-P Films, ECS Transactions, 査読有, Vol. 33, No.21, 2011, pp.11-15,
<http://dx.doi.org/10.1149/1.3557566>
- ④ N. Fukumuro, J. Nishiyama, S. Yae, H. Matsuda, Microstructural Investigation of Modulated Structure in Electrolessly Deposited Co-P Films, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 35, No.1, 2010, pp.55-58,
<http://mrs-j.org/archive/httpdoc/format/cont35-1.pdf>
- ⑤ A. Nakayama, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda, Effect of Absorbed Hydrogen on Microstructure of Electrodeposited Cobalt, ECS Trans., 査読有, Vol. 25, No. 34, 2010, pp.79-85,
<http://dx.doi.org/10.1149/1.3335494>

[学会発表] (計 20 件)

- ① 福室直樹, 安達貴良, 八重真治, 松田均, 深井有, 日本金属学会第 150 回講演大会講演概要, 2012, (CD-ROM)S1, 13,
- ② 久永尚哉, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 第 13 回関西表面技術フォーラム, 2011, p.20,
- ③ 安達貴良, 福室直樹, 八重真治, 松田均,

Cu および Ni 電析膜中の水素と固体拡散, 第 13 回関西表面技術フォーラム, 2011, p.21,

- ④ 仲大輔, 福室直樹, 八重真治, 松田均, Au 電析膜中の水素, 第 13 回関西表面技術フォーラム, 2011, p.57
- ⑤ 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, めっき膜中の水素とその効果(II), ナノプレーティング, No.38, 2011, p.25,
- ⑥ N. Fukumuro, T. Adachi, S. Yae, H. Matsuda, Y. Fukai, Influence of hydrogen on room temperature recrystallisation of electrodeposited Cu films: thermal desorption spectroscopy, 7th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, pp.96-97,
- ⑦ 成田真嗣, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, めっき膜の微細構造に及ぼす膜中水素の影響 ~電解 Rh めっき~, 日本金属学会第 148 回講演大会講演概要, 2011, p.64,
- ⑧ 福室直樹, 竹本達哉, 八重真治, 松田均, 深井有, アモルファス合金めっき膜中の水素の存在状態-Ni-P および Ni-B めっき-, 日本金属学会第 148 回講演大会講演概要, 2011, p.65,
- ⑨ 松田均, 八重真治, 福室直樹, 深井有, めっき膜中の水素とその効果 (II), 日本金属学会第 148 回講演大会講演概要, 2011, p.64,
- ⑩ 山田一輝, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 電析 Co-Ni 合金膜の構造と水素 ~硫酸浴と塩化物浴の比較~, 第 12 回関西表面技術フォーラム, 2010, p.68,
- ⑪ T. Takemoto, N. Fukumuro, S. Yae, and H. Matsuda, Thermal Desorption Spectroscopic Study of Hydrogen in Electrodeposited Ni-P Films, 218th ECS Meeting, 2010,
- ⑫ 安達貴良, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, 水素の熱脱離分析による銅電析膜の室温再結晶の研究, 日本金属学会第 147 回講演大会講演概要, 2010, p.241,
- ⑬ 竹本達哉, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, 日本金属学会第 147 回講演大会講演概要, 2010, p.367,
- ⑭ 高野太志, 福室直樹, 八重真治, 松田均,

深井 有, Fe-Ni 合金電析膜の構造と水素の存在状態, 日本金属学会第 147 回講演大会講演概要, 2010, p.367,

- ⑬ 佐野祐起子, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井 有, 電解 Ni めっきにおける水素の挙動に及ぼす素地の影響, 日本金属学会第 147 回講演大会講演概要, 2010, p.367,
- ⑭ 竹本達哉, 福室直樹, 八重真治, 松田均, Ni-P 合金膜の構造と水素の存在状態, 第 11 回関西表面技術フォーラム, 2009, p.5,
- ⑮ 堂 貴善, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 格内 敏, 電析 Ni 膜の内部応力に対する添加剤の影響, 第 11 回関西表面技術フォーラム, 2009, p.6,
- ⑯ 佐野祐起子, 福室直樹, 八重真治, 松田均, めっき膜中の水素の挙動に及ぼす素地の影響, 第 11 回関西表面技術フォーラム, 2009, p.63,
- ⑰ 田中裕三, 福室直樹, 八重真治, 松田均, 電解 Ni めっきプロセスにおける水素の移動, 第 3 回関西電気化学研究会, 2009, p.47,
- ⑱ A. Nakayama, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda, Effect of Absorbed Hydrogen on Microstructure of Electrodeposited Cobalt, 216th ECS Meeting, 2009, Abs. 2712,

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 均 (Matsuda Hitoshi)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 6 0 1 1 8 0 1 5

(2) 研究分担者

八重 真治 (Yae Shinji)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 0 0 2 3 9 7 1 6

福室 直樹 (Fukumuro Naoki)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号 : 1 0 3 4 7 5 2

(3) 連携研究者

深井 有 (Fukai Yuh)
中央大学 名誉教授
研究者番号 : 8 0 0 5 5 1 3 6