

氏名	しの だ こう ぞう 篠田 弘 造
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)資源工学専攻
学位論文題目	Mo基誘起共析型合金めっき浴の局所構造解析および析出機構の解明
指導教官	東北大学教授 早稲田嘉夫
論文審査委員	主査 東北大学教授 早稲田嘉夫 東北大学教授 梅津良昭 東北大学教授 松岡 功

論文内容要旨

単独では水溶液から電析しないモリブデンやタングステンが、浴中に遷移金属などを共存させることにより合金化して析出する現象を誘起共析と呼ぶ。この現象を利用した酸性浴からのモリブデン基誘起共析型合金めっきでは、錯化剤と呼ばれる薬品の添加条件や浴の pH 条件などによって、得られる合金の性状が異なることが知られている。このことは、めっき浴中におけるさまざまな化学種間の相互作用が合金の析出機構と密接に関連していることを示唆している。従って、めっき浴の構造を原子レベルで調べることは電析機構を解明する上で強力な手段となり得る。しかし、通常の構造解析手法では、めっき浴という複雑溶液の構造を決定することは極めて困難であり、誘起共析現象の理論的な理解は十分進んでいないのが現状である。

このような現状分析を踏まえ、本研究は、めっき浴中の局所構造をいくつかの新しい構造解析手法を応用することによって精密に決定し、電析機構あるいは電着膜の構造との関連性を解明することを目的としている。

第2章では、EXAFS法およびAXS法を利用して、酸性条件下のMo単独溶液、Ni-Mo溶液およびNi-Mo-クエン酸塩溶液中におけるNiとMo周囲の局所環境構造の決定を試みた。

EXAFS法によりMo周囲の最近接領域における局所環境構造を調べた結果、pH=7のモリブデン酸ナトリウム(Na_2MoO_4)溶液中ではMoが4個の酸素に囲まれた MoO_4 四面体構造を基本とするのに対して、硫酸によりpH=5としたモリブデン酸ナトリウム溶液、そしてこれに硫酸ニッケルを含む溶液、さらにクエン酸三ナトリウムを含む溶液では、組成によらず基本構造要素は周囲を6個の酸素に囲まれた MoO_6 八面体構造であることが明らかとなった。同様にNi周囲の環境構造に対する解析結果から、Niの基本構造も6個の酸素に囲まれた八面体であることが確認された。

また、AXS法によりMo周囲の第2近接領域における環境構造解析を行った結果から、複数の八面体が

酸素共有によって連結していることが認められた。クエン酸を添加していない、モリブデン酸ナトリウム単独溶液、およびこれと硫酸ニッケルを含む酸性溶液に対して Mo 周囲に配位する他の金属イオンの個数、すなわち 1 個の八面体に連結している他の八面体の個数を調べた結果、各水溶液中において、結晶中に認められる構造と類似のイソポリモリブデン酸イオン $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、およびヘテロポリモリブデン酸イオン $\text{NiMo}_6\text{O}_{27}\text{H}_6^{4-}$ の形成が確認された。さらに、Mo と Ni を含む溶液にクエン酸三ナトリウムを添加した酸性溶液では、この個数が半分以下に減少していることから、ポリモリブデン酸イオン中の八面体同士の連結がかなりの割合で切り離されていることが示唆された。これらの構造解析結果は、めっき浴中で連結する傾向をもつ各々の八面体をバラバラの状態に保持することが合金析出に非常に重要なプロセスであり、そのためにクエン酸イオンが深く関わっていることが明らかとなった。

第 3 章では、SAXS 法を各水溶液に適用し、その中に存在する錯イオンのサイズや形状、存在量などを検討した。Mo 単独溶液、および Ni-Mo 溶液においては、各種ポリモリブデン酸イオンの構造を考えたモデルによって実験結果がよく説明でき、EXAFS 法および AXS 法によって示唆された錯体が、実際に溶液中に存在することが SAXS 法という別の構造解析手法によっても確認された。

一方、クエン酸イオンは水溶液中で Ni や Mo に配位して構造が異なる何種類かの錯体を形成すると予想されており、すでに個々の錯体に対して生成定数が求められている。この情報を参考に、Ni あるいは Mo の濃度を固定し、クエン酸塩の添加量を増加させた場合の溶液中における錯体の存在比の変化を求めた。この結果は、X 線の小角散乱強度プロファイルの変化と良く対応しており、水溶液中における金属イオンとクエン酸イオンの錯体形成が確認された。そしてこれらの錯体が溶液へのクエン酸塩の添加量に応じて存在比を変化させることが明らかとなった。

これらの結果をもとに、実際の誘起共析型 Ni-Mo 合金めっき浴である Ni, Mo およびクエン酸塩を含む溶液中の錯体構造を見積もった。Ni, Mo の濃度を $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に固定し、クエン酸塩の添加量を増やした場合、それが $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ を超えると、(1) Mo と酸素による八面体同士の連結がほぼ完全に分解され、ほとんどの Mo がクエン酸と 1:1 錯体を形成すること、そして(2) Ni とクエン酸からなる 2 種類の錯体のうち、Ni とクエン酸の比が 1:1 の錯体の液中濃度は、クエン酸塩の添加量が増加すると共に減少し、逆に 1:2 錯体の濃度が増加することが確認された。また、クエン酸塩の浴中濃度 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ より少ないめっき浴では、Mo は、ヘテロポリモリブデン酸イオンやクエン酸との 2:1 錯体を形成していることが判明した。

第 2 章および第 3 章において実施した合金めっき浴の局所構造解析の結果は、図 1 に示すように、以下のとおりまとめることができる。

- (1) Mo を含むアルカリから中性の溶液中では、四面体型の MoO_4 構造を基本とするが、この溶液を酸性にすると、Mo に対する酸素の配位数が 4 個から 6 個に増加し、八面体型 MoO_6 構造が基本構造単位となる。
- (2) 酸性条件下では、この八面体が酸素を共有して連結している。

(3) Mo 単独溶液ではイソポリモリブデン酸イオン $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ を、そして Ni-Mo 溶液ではヘテロポリモリブデン酸イオン $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ を形成する。

(4) 溶液中にクエン酸イオンが添加されると、Ni および Mo に配位して新たな錯体を形成するため、ポリモリブデン酸イオン中の八面体同士の結合は切り離される。

第 4 章では、電析によって得られた Ni-Mo 合金膜に対して、X 線回折を利用した構造解析手法を適用し、原子レベルでその構造を決定した。また、SIMS, XPS により合金膜の厚さ方向の組成変化を調べた。

モリブデン酸ナトリウム、硫酸ニッケルおよびクエン酸三ナトリウムをそれぞれ 0.1, 0.05 および 0.15 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ずつ含み、硫酸により pH 値を 5.0 に調整した水溶液をめっき浴として銅基板上に析出させた Ni-Mo 合金においては、Ni と Mo の存在比はおおよそ 2 : 1 である。X 線回折強度プロファイルから、この合金は非晶質構造を示すこと、Ni の周囲の Ni および Mo の配位数の比は合金全体の平均としての Ni : Mo 存在比に近く、ほぼランダムに析出していることが明らかになった。

Ni, Mo をそれぞれ 0.1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に固定し、クエン酸塩の添加量を変えためっき浴から電析させた合金膜について、EPMA により平均の Ni : Mo 組成比を求めた結果、クエン酸塩の添加量と共に合金中の Mo 濃度の増加が認められた。この Mo 濃度変化は、図 2 に示すようにめっき浴中に存在する 2 種類の Ni-クエン酸錯体の濃度比に対応している。なお、クエン酸塩の添加量が 0.2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ より少ない場合には、良好な合金膜は得られない。このとき、Mo は主にポリモリブデン酸イオンあるいはクエン酸との 2 : 1 錯体を形成していることが図 2 から分かる。また SIMS, XPS を用いた厚さ方向の組成分析結果から、析出反応開始直後に対応する基板との境界付近の Mo 濃度が平均値よりも高くなっていることが明らかとなった。

第 5 章では、Ni-Mo 合金めっき浴、および析出合金の構造解析結果をもとに解明された、誘起共析現象のメカニズムと今後の課題に言及した。

本研究で明らかになった主な知見は以下のとおりである。

(1) めっき浴中に添加されたクエン酸イオンはポリモリブデン酸イオンの形成を抑制し、Mo および Ni

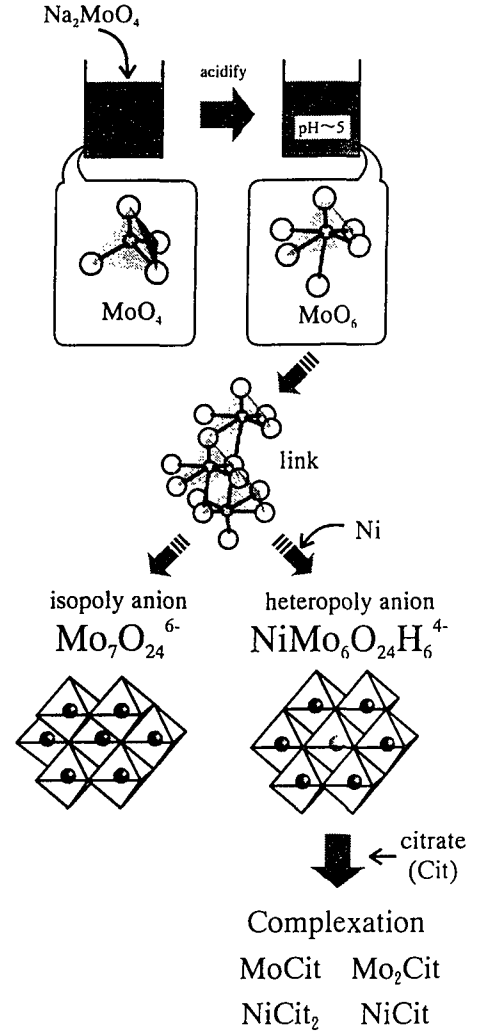


図 1 溶液条件の変化に対応した構造変化の概念図。

に配位して新たな錯イオンを形成する。

- (2) Mo は、クエン酸イオンと 2 種類の錯体を形成し得るが、溶液中にある程度以上クエン酸を加え 1 : 1 錯体を形成させることが、Mo が合金として析出するための必要条件の一つである。
- (3) Ni は、自身が析出する際にクエン酸錯体を形成している Mo に作用しこれを共析させる。Ni とクエン酸イオンからなる錯体には 2 種類あり、クエン酸の添加量に応じてその存在比が変化するが、これに対応して合金中の Mo 濃度も変化する。
- (4) Ni と Mo は、ほぼランダムに析出する。
- (5) 合金析出の初期段階とその後の段階では、Ni と Mo の析出量の比率に変化を生ずる。

Ni より Mo の析出が引き起こされるときに、Ni がどのように作用するか、また合金の析出反応の初期とその後で変化が生じる原因の詳細については今後の課題である。しかし、めっき浴や電着膜の構造を原子レベルで検討することは、水溶液からの電析現象を説明するために非常に有用であり、かつ本研究で利用した新しい構造解析手法は、この目的のために非常に強力な手段であることが立証できた。

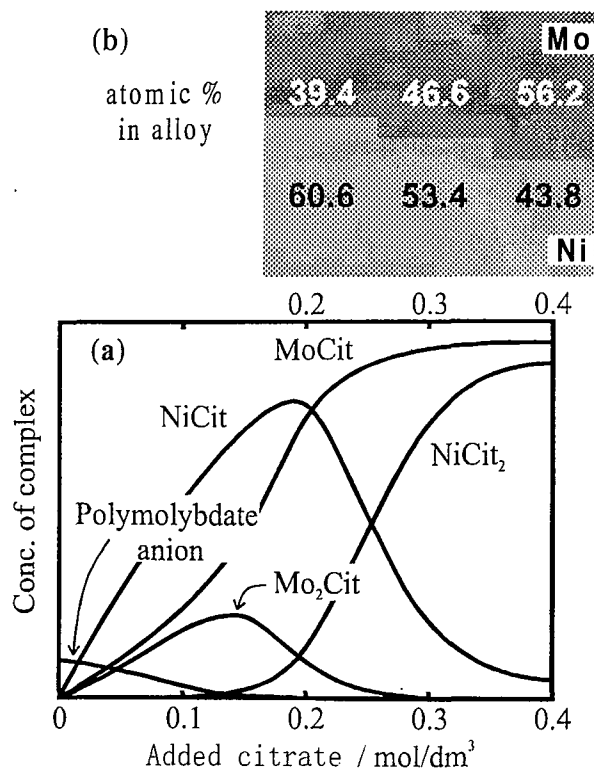


図2 Ni, Moを0.1mol/dm³に固定した酸性浴において、クエン酸塩の添加量を変化させたときの錯体濃度の関係(a)と、めっきにより得られたNi-Mo合金中のNiとMoの組成比(b).

審査結果の要旨

金属素材の表面改質などに実用化されているモリブデンなどの誘起共析型合金めっきでは、浴中における化学種間の相互作用が合金の析出機構と密接に関連することが示唆されているが、通常の構造解析手法では、めっき浴という複雑溶液の構造を決定することは極めて困難であり、誘起共析現象の理論的な理解は十分進んでいないのが現状である。このような現状分析を踏まえ、本研究は、めっき浴中の局所構造を複数の新しい構造解析手法を応用することによって精密に決定し、電析機構あるいは電着膜の構造との関連性を検討したもので、全編5章からなる。

第2章では、EXAFS法およびAXS法を応用してめっき浴中の局所構造の決定を試み、浴中にはイソポリモリブデン酸イオン $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、ヘテロポリモリブデン酸イオン $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ が形成されていること、クエン酸の添加によってポリモリブデン酸イオン中の八面体同士の連結がかなりの割合で切断されるなどの新しい知見を得ている。

第3章では、SAXS法を異なる組成のめっき浴に適用し、その中に存在する錯イオンのサイズや形状、存在量などを検討し、浴中において金属イオンとクエン酸イオンが錯体を形成することを確認し、また浴中の錯体がクエン酸の添加量に応じて存在比を変化させることを明らかにしている。

第4章では、電析によって得られたNi-Mo非晶質合金膜に対して、X線回折を利用した構造解析を実施し、Niの周囲のNiおよびMoの配位数の比は合金全体の平均としてのNi:Mo存在比に近く、ほぼランダムに析出していることを明らかにしている。また、SIMSあるいはXPSなどの表面分析法を用いて合金膜の厚さ方向の組成変化を求めている。

第5章では総括として、構造解析結果に基づく誘起共析現象のメカニズムに関する検討を行い、Moはクエン酸イオンと2種類の錯体を形成し得るが、浴中にある程度以上クエン酸を加え1:1錯体を形成させることがMo合金を析出させるための必要条件の一つであること、Niとクエン酸イオンからなる錯体には2種類あり、クエン酸の添加量に応じてその存在比は変化するが、これに対して合金中のMo濃度も変化する事などの検討結果を提示している。

以上要するに、本論文は新しいX線構造解析の手法を応用して、これまでほとんど未解明であっためっき浴という複雑系について、原子レベルの構造に関する基礎的な知見を得たもので、素材物性学および資源工学の進展に寄与するところが少なくない。予って本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。