

めっき皮膜の応力測定法

小山田 仁子*, 山本 渡*

* (株)山本鍍金試験器(〒151-0051 東京都渋谷区千駄ヶ谷5-28-1)

Measurements of Internal Stresses in Electrodeposits

Kimiko OYAMADA* and Wataru YAMAMOTO*

*YAMAMOTO-MS Co., LTD.(5-28-1, Sendagaya, Shibuya-ku, Tokyo 151-0051)

Keywords: Stress Measurement, Plating, Internal Stress, Residual Stress

1. はじめに

従来、めっき皮膜には内部応力 (Internal stress) が残留するといわれている。この内部応力は残留応力 (Residual stress) また電気めっきの場合は電着応力 (Stress of electrodeposits) ともいわれ、皮膜の強度や機能性、また基板との密着性などに大きな影響を持つことが考えられることから、多くの研究がなされている。

初めて直接めっき層の残留応力を測定した例は1877年のMills¹⁾によるものである。水銀の入った温度計のようなガラス球の外側に銀鏡反応により銀皮膜をつけた後、その上に色々な金属をめっきし、水銀柱の上昇または下降を観察することによって析出金属に応力が発生することを発見した。それから130年経った今日においても、応力については不明な点も多く様々な手法を用いてなお研究されている。従来、応力に関して Weil²⁾ 小西³⁾、伊勢⁴⁾、その他研究者による総説も発表されているが、ここでは応力測定法の概略、応力発生に及ぼす各種要因などについて説明する。

2. めっき皮膜の内部応力

一般に内部応力には「圧縮応力」と「引張応力」があり、図1のように皮膜面が凸となり基体を拡張する方向の力を「圧縮応力」(Compressive stress)、皮膜面が凹となり基体を縮小する方向の力を「引張応力」(Tensile stress) で表す。

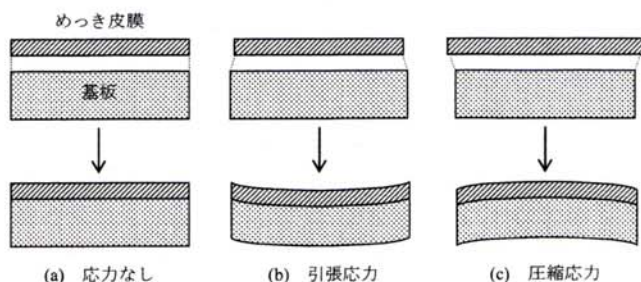


図1 皮膜応力モデル

内部応力は、一般に材料中のひずみによって生ずると考えられる。この時、ひずみとは体積変化をも含めた変形の度合を示し、応力とはある断面の単位面積当りの内力で、物体内の隣接する部分が互いに及ぼし合う力のことである。ある点での応力を考えた場合、一つの面を指定しその面の表裏を決めると、その表側にある部分が裏側にある部分に及ぼす単位面積当りの力 (ベクトル) で表すことができる。面を指定するにはその面の法線方向をもち、裏から表側へ向かう単位ベクトル n を用いて、面 n に働いている応力を σ_n とすると点Pでの σ_n を調べるために、図2(a)のような微小な四面体を考える。この時、この四面体は4つの力を受けてつり合っているの、ベクトルとしての力の和は0であり

$$\sigma_n = n_x \sigma_x + n_y \sigma_y + n_z \sigma_z \quad \dots\dots\dots (1)$$

と表される。これを成分に分けて書くと

$$\begin{cases} \sigma_{nx} = n_x \sigma_{xx} + n_y \sigma_{yx} + n_z \sigma_{zx} \\ \sigma_{ny} = n_x \sigma_{xy} + n_y \sigma_{yy} + n_z \sigma_{zy} \\ \sigma_{nz} = n_x \sigma_{xz} + n_y \sigma_{yz} + n_z \sigma_{zz} \end{cases} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となり、応力 σ_n は任意の面 n に対して $\sigma_{xx} \sigma_{xx} \dots \sigma_{zz}$ という9個の成分で表される。すなわち、直交座標系における応力成分は(3)式としてまとめられる。

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} は垂直応力、他の6個はせん断応力

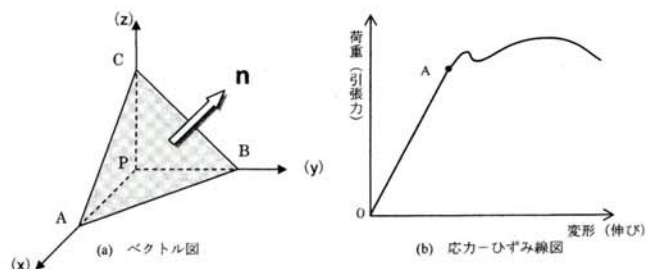


図2 フックの法則

を示す⁵⁾。めっき皮膜をより微視的にみると、各結晶粒は多くの転位や原子空孔などの欠陥を含みつつ、原子が配列された結晶格子などからなる。そのため、めっき皮膜中のある任意の原子ひとつを例に図2(a)中の点Pと考えれば、めっきにより生じたひずみは点Pに置き換えた原子ひとつ一つに発生した応力の総和の表われであることが容易に想像できる。ここで、重要になるのがひずみと応力の関係である。多くの工業材料ではひずみの小さい範囲内で応力-ひずみ線図(図2(b))にOAのような弾性域を示す直線部分があるため、この部分では応力とひずみには比例関係があることが分かる。そして、この比例定数には材料固有の値(ヤング率(弾性係数))があり、これらをフックの法則((4)式)として表すことができる。このとき、 σ は垂直応力、 E はOA部分の勾配に相当する比例定数つまりヤング率(弾性係数)、 ϵ は垂直ひずみとする^{6),7)}。

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad \dots\dots\dots (4)$$

基板金属の表面に電着しためっき皮膜は極めて薄膜であるが、皮膜内の応力は電着金属の性質に本質的なものとそうでないもの、つまり素地と無関係に発達する固有の応力と、素

地と析出物との相互作用に影響される応力に分けられる。また、この2種類はさらに第I種、第II種、第III種応力に分類され考えられている²⁾。第I種応力は析出皮膜内の巨視的領域にわたって符号が変わることなく広がって存在する応力で、巨視的(マクロ)応力とも言われる。この応力は従来実験を行っている人々の大部分が「応力」として理解しているもので、特別な記述がない限り応力として扱っているものはこの巨視的あるいは第I種応力のことを示す。第II種、第III種応力については微視的領域に関係する応力である。第II種応力は結晶粒間のひずみに関係し、第III種応力は結晶格子の変形に由来する。また、第I種応力は析出金属が結晶化する過程で形成されるものであり、第II種、第III種応力は続いて起こる変化によって生じるといわれている。第I種応力は後述する応力測定法にて測定することが可能であるが、微視的応力である第II種、第III種応力はX線回折線の広がりだけから測定できる。

3. 測定方法

めっき皮膜の内部応力を測定する場合、基本的に応力を直

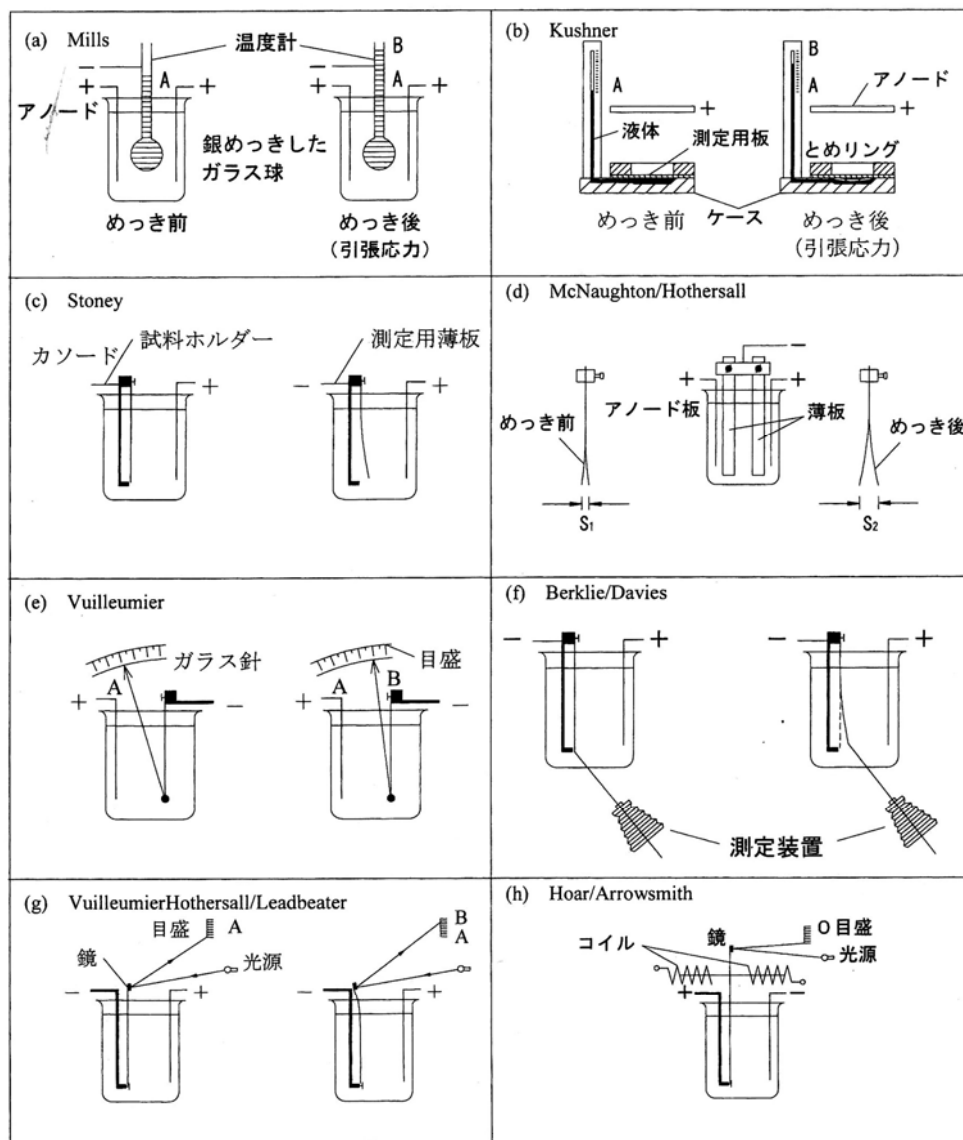


図3 各種応力測定装置⁸⁾

接測定することはできない。いずれの測定方法においても測定されるのはひずみ（たわみ）であり、応力は間接的に計算または補正によって求まるものである。そのため、めっきした基板に生じる変形を測定する方法が重要となる。過去考案開発された測定法には色々なものがあるが、原理的に以下のように分類される。

3. 1 ガラスバルブ法¹⁾

前にも述べた Mills が用いた手法で、水銀を満たしたガラス球にめっきを行い、生じたガラス球内の容積変化から応力を求めるものである（図3(a)）。また、これと同一原理に基づく測定法に Kushner^{9),10)} のステレソメーター (Steresometer) がある。金属の薄い平滑円板を毛細管が取り付けられた容器の蓋として用い、凝固性がなく比較的粘度の低い計量液で満たす。その金属板を陰極して金属を電着させた時の微小な湾曲により計量液が毛細管内を上下することから応力を算出する（図3(b)）。

3. 2 薄片のたわみによる測定法

これは長い薄片の片面に電着を行い自由端に生ずるたわみ状態から応力を求める方法で、最初にたわみを応力に換算する方程式を作ったのは Stoney である¹¹⁾。そのため、Stoney 法（10式）は後述する測定法での応力計算の基本となる。原理を以下に示す（図4）。試験片にめっきをおこなった際、その試験片がめっき皮膜の内部応力の存在で曲がったとする。この時、めっき層の厚さを d 、曲率半径を ρ 、めっき皮膜内に生じた応力を σ （厚さ d での平均応力）、同時に試験片に生じた応力を σ_0 とし、めっき皮膜の境界より距離 x をとり、中立軸までの距離を x_0 、試験片の弾性係数を E とすると

$$\sigma_0 = E(x_0 - x)/\rho \quad (5)$$

となり、曲げモーメントの釣り合いから $d \ll t$ としたとき、

$$\int_0^t \frac{E}{\rho} (x_0 - x) x dx = 0 \quad (6)$$

ゆえに中立軸の位置は

$$x_0 = 2t/3 \quad (7)$$

また、長手方向の力の釣り合い関係から

$$\int_0^t \frac{E}{\rho} (x_0 - x) dx = \sigma d \quad (8)$$

(7)(8)式より

$$\sigma = Et^2/6\rho d \quad (9)$$

試験片中央部の湾曲深さを Z とすると、 $\rho = l^2/8Z$ である。

以上より

$$\sigma = 4Et^2Z/3dl^2 \quad (10)$$

たわみ度を測定する方法には色々改良された方法がある。

いくつか代表的なものを以下に示す。

3. 2. 1 Rigid Flat-Strip 法

Stoney により考案された方法で、めっき後のたわみをマイクロメーターにて測定し応力を算出する。また、Stoney は試験片を片方しか固定せずに電着したが（図3(c)）、極間距離などの観点から Phillips, Clifton¹²⁾ や Soledrberg, Graham¹³⁾ によって改良された方法では、試験片を固定し電着後治具から取り外し、たわみ状態を測る手法がとられた。また、変化率の少なさを補うために、McNaughton と Hothersall は試験片を2枚用いめっき前後の試験片端の距離からたわみ値を求めた（図3(d)）¹⁴⁾。しかしながら、これらの方法ではめっき中の連続的な変化をもとめることはできない。

3. 2. 2 Contractometer 法

Contractometer は Kohlschütter と Vullenmier¹⁵⁾ によって考案されたもので、試験片の一方の端に薄いガラス片を接着し、これを指針として試験片がたわむ状態を液中から出ているガラス片の先端が目盛上を動くように工夫されたものである（図3(e)）。この方法ではめっき皮膜の厚さによって応力が変化することを連続的に観察することを可能にした。また、この自由端の動きを測定する方法は光学的手法もとられ、Barklie, Davis¹⁶⁾ は投影装置を用い（図3(f)）、また Hothersall と Leadbeater¹⁷⁾ は液から突出した試験片の端に鏡を設置し、光束を反射させた（図3(g)）。このほかにも柴崎¹⁸⁾ によって考案されたたわみ計 (Contrex-pandmeter) などがあるが、これらは後述するスパイラルコントラクトメーター (Spiral Contractometer) に対し、ストリップコントラクトメーター (Strip Contractometer) と言われる。さらに、ストリップコントラクトメーターを改良したもので、応力を電流に変え連続的に測定する方法もある。これは、試験片上部に電磁石を取り付け、この電磁石により試験片がたわまぬよう防ぐ力を加え、その力の大きさを電磁石を流れる電流から測定する。これは Hoar と Arrowsmith¹⁹⁾ によって考案されたが、この装置では試験片の弾性係数を考慮する必要はないという利点がある（図3(h)）。

現在、もっとも広く使用されているものにスパイラルコントラクトメーターがあげられる。スパイラルコントラクトメーターは Brenner と Senderoff^{20)~22)} によって考案された測定で多くの研究者が改良し使用しており^{23)~25)} 帯状の試験片を螺旋状に巻き一端を固定して片面に電着させることで、内部応力によって螺旋がねじれ、これを自由端の歯車による拡大装置によってダイヤルを運動させ、回転変位から応力を算出できるようにしたものである。このスパイラルコントラクトメーターは、ストリップコントラクトメーターよりも感

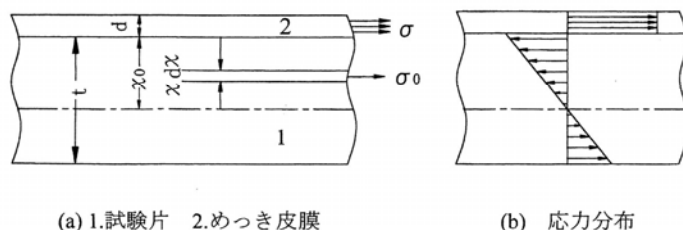


図4 Stoney 法

度が良い。これは、応力によって曲げられた試験片の自由端の実際のたわみは試験片の長さとともに増すため、ストリップコントラクトメーターの試験片よりも4～8倍長いスパイラルコントラクトメーターの試験片ではより高い精度で測定できるためである。図5に当社スパイラルコントラクトメーターと試験片の概略図を示す。

3. 3 ひずみゲージ法

加瀬²⁷⁾により提案された方法で、電気抵抗線が伸縮することにより抵抗に変化を生じることを利用している。すなわち抵抗線が伸びれば細く長くなるため抵抗は増し、抵抗線が縮まればその逆が起こる。この抵抗変化率とひずみは以下の式のように比例関係にあり、抵抗変化から基板のひずみ状態を測れるセンサーをひずみゲージという。

$$\Delta R/R = K \cdot \varepsilon \dots\dots\dots (11)$$

ここで、Rはひずみゲージの元の抵抗値(Ω)、ΔRは伸縮による抵抗変化(Ω)、Kはゲージ率(比例定数)、εはひずみを示す。つまりこの測定法は、ゲージを試験片に貼り付けることで、試験片のひずみによる抵抗値の微小変化量を電気的に増幅し応力を測定する。また、この方法は津留によって改良されたものも報告されている^{28),29)}。最近では当社でもこのひずみゲージを用いてめっきを行いながら応力を測定する「ひずみゲージ式精密応力計」を市販している(図6)。この装置では整流器が測定器の機能を併せ持ち、センサーを貼り付けた試験片にてめっきを施しつつ皮膜に生じるひずみを測定する。得られたデータはPCに即座に入力され、専用ソフトにより煩雑な計算を行わなくとも、自動的に応力が算出される。

3. 4 X線測定法

X線による測定は古くはBush, Read³⁰⁾により行われ、すでに応力測定法が確立している³¹⁾。この手法は非破壊で行わ

れ同じ試料を繰り返し測定できるという利点がある。被測定皮膜に特性X線を入射し、前述の第I種応力のような巨視的な均一なひずみが生じている場合は得られた回折線の移動から結晶格子面間の距離の変化が求められる。(図7)³²⁾。また第II種、第III種応力のような不均一な微視的ひずみの場合には回折線の広がりとなるため半値幅から求められるが、この広がりには結晶粒子寸法と微視的な内部ひずみが影響することから、これらを分離して微視的内部応力を求めることも行われている³³⁾。

3. 5 その他の測定法

上記の他にも電子回折法や光学的方法などがある。電子回折法ではめっき皮膜の結晶格子の面間隔を測定し、基準状態の面間隔と比較することで応力を求める。また光学的方法は光干渉計を用いるもので、裏面を十分に研磨した試験片にめっきを施した後Optical Flatを接触し、応力により湾曲した試験片とのわずかな隙間によって生じる干涉縞を写真にとり解析する。波長の長さは既知であるため、この縞の明暗より試験片の湾曲状態を計算できるものでMottson³⁴⁾により提案された。

4. 応力発生の原因

一般に、金属によって発生する応力が異なり、比較的高融点金属(Ni, Co, Fe, Pd, Cr, Cu など)は引張応力を、低融点金属は(Zn, Sn, Cd, Pb, Bi など)は圧縮応力を生ずるといわれている³⁵⁾。しかしながら、実際に使用されて

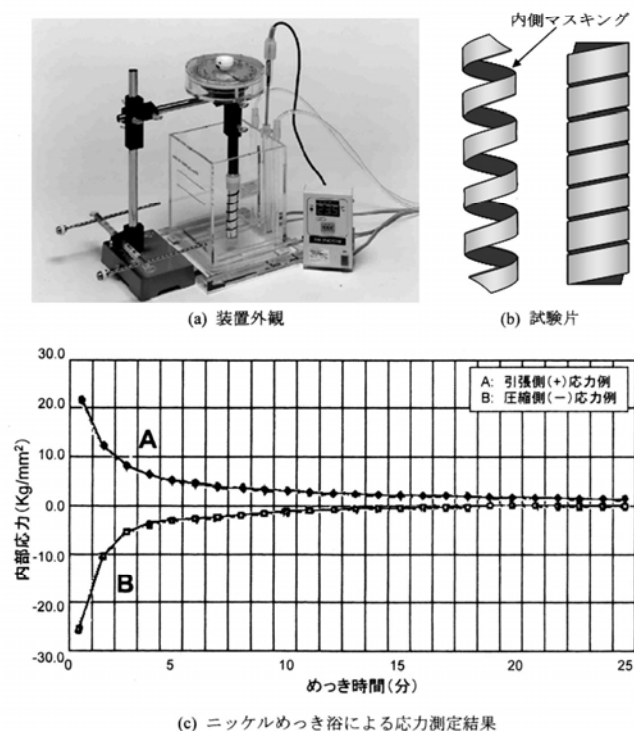
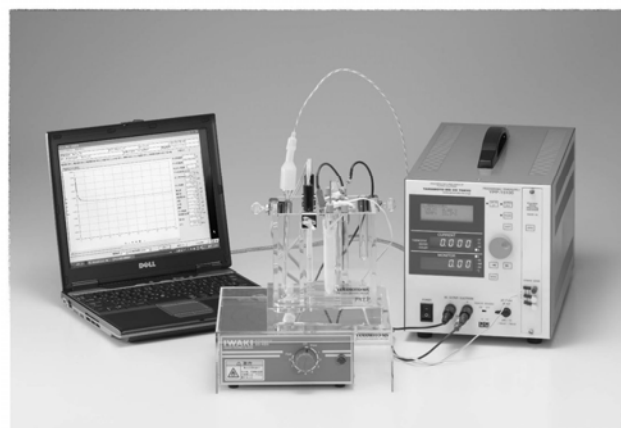
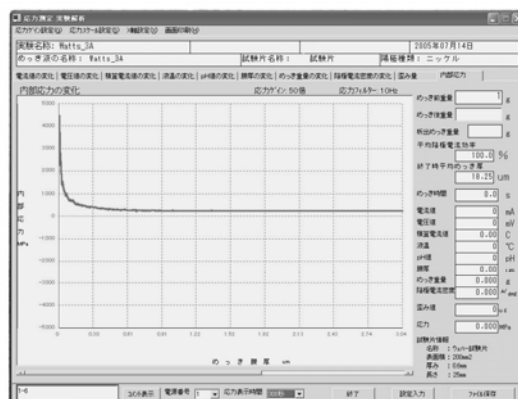


図5 スパイラルコントラクトメーター²⁶⁾



(a) 装置外観



(b) 応力測定結果(ワット浴)

図6 ひずみゲージ式精密応力計

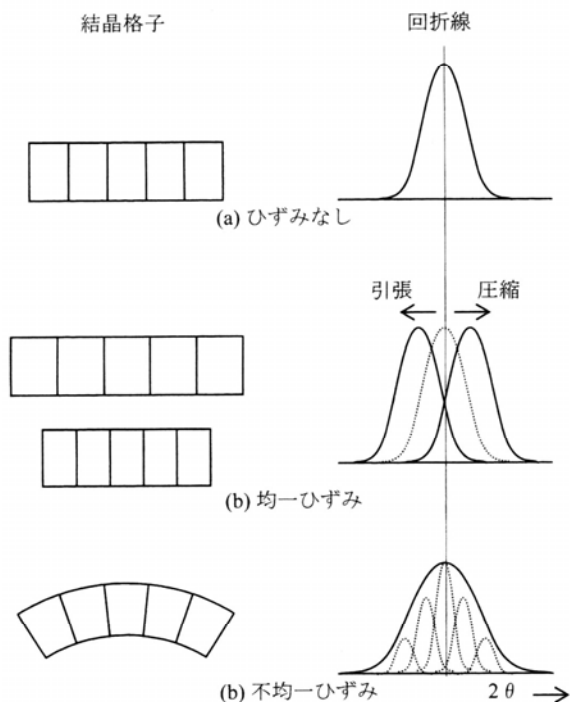


図7 Debye線の幅と位置に及ぼす格子ひずみの影響

少が起き応力が生じる。これはクロム、パラジウム、ニッケルなど水素化物を形成し易いめっき皮膜の応力発生を説明できる。

3) 共析不純物説

不純物がめっきにともない共析あるいは結晶粒界などに吸着し残留することで、不純物の周りの金属格子にひずみや欠陥が生じ応力が発生する。また、化学組成、析出金属以外の共析物の分布変化は体積変化を起こしそれにより応力が生じる。たとえば電気ニッケルめっきにおいて添加剤(光沢剤)を用いた場合、添加剤種によって不飽和結合により電極に強く吸着し、一部が還元されめっき膜内に炭素質として残留する。また、硫化物なども皮膜に取り込まれることで、その結果内部応力が増加すると考えられている。

4) 過剰エネルギー説

過剰エネルギーのもとでとりうる結晶構造および空孔状態がそのまま瞬時凍結され、後に徐々に開放される過程で応力を生じる。これは過電圧が大きいものほど引張応力が大きくなることに起因しているが、圧縮応力を説明できないという欠点がある。

5) 格子欠陥説

基板とめっき金属間の格子定数の不整合(ミスフィット)および接合に際し生じるひずみの部分的開放過程でもできるような、多くの欠陥、転位および空孔がめっき皮膜結晶内に生じ、応力発生原因となる考え方である。これは前述した諸説とも密接に関連し、それらの基礎になると考えられている。

以上、いくつかの説が唱えられているが、実際にはこれらの多くの因子が絡み合って複合していると考えられ、未だ不明な点も多いのが現状である。そのため、経験則により知られている応力制御方法も多い。基本的に応力を低下させるには、応力低下剤の添加があるが、これは元々皮膜の示す応力と反対の応力を示す添加剤を添加する場合が多い。たとえばニッケルめっきにおいては、一次光沢剤のみを添加すると圧縮応力を示すため、本来示す引張応力を減少する作用を持つことなどである。

また、添加剤の他にもめっき条件として電流密度、浴温、pH、金属イオン濃度などが応力に影響する。電流密度においては一般に電流密度と応力は比例関係を示す。浴温はめっき膜厚、電流密度、電流効率と相互関係があるため複雑であるが、浴温が高いほど応力は低くなる。pHに関してはめっき皮膜が固有の応力を示す厚さになった時影響が明瞭になる。これは、めっき金属の組織、酸素や水素の含有、電流効率などすべてにおいてpHに依存するためであると考えられる。浴中の金属イオンは濃度が高いほど応力が低くなるが、金属塩の形(アニオン種)も影響し、金属塩を変えることによっても大きく変化するといわれている⁸⁾。

5. まとめ

現在、携帯電話の次世代化や、ユビキタス時代の到来とともに電子機器の更なる小型化、高性能化が加速的に進んでおり、それらの要求に対応すべくめっき技術はプリント配線板製造や、半導体デバイス製造など幅広い分野で使用されて

いる実用めっきは多結晶膜であるため、めっき時のさまざまな因子が関係していると考えられる。めっき皮膜での応力発生の原因には、A)めっき皮膜と基板金属間での結晶の整合性およびB)めっき皮膜の結晶成長における原子の取り込み由来するものに分類できる。図5、6に示すように、一般に測定された内部応力はめっき皮膜厚さが薄い場合特にめっき初期において、その応力が非常に大きくなり、その後皮膜の厚さが増すにしたがって応力は急激に減少し安定する。これは、めっき初期は分類Aのように格子定数の異なる金属上へめっきする場合不整合(ミスフィット)が起こるため大きな応力を示し、皮膜の厚さの増加とともに分類Bの要因で皮膜固有の応力を示すためと考えられる。そのため、初期の応力に関しては基板(下地)金属の種類および表面状態が非常に重要となる^{23),25)}。特に基板金属を高度に研磨されているものを使用すると応力は低くなる³⁵⁾。これら初期の大きい応力は数nmで最大値に達し約100nmで基板の影響は低下するといわれているが、実際には10 μ m程度まで影響があり、10 μ m以上になると浴組成や操作条件に影響する⁸⁾。これについてはめっき皮膜の結晶粒子が皮膜厚さと共に大きくなるためであると考えられる³⁷⁾。

また、分類B)の応力発生メカニズムについてWeil²⁾はこれまでの報告を以下の5つにまとめた³⁸⁾。

1) 結晶接合説

Kohlsütter³⁹⁾らによって提案されたもので、結晶核が成長して互いに接合するときに応力が生じる。これは応力が素地金属の種類および表面処理の状態に依存し、結晶が会合するとき凝集力が働くことから考えられている。

2) 水素説

析出金属膜が水素を持っていると金属と水素化物を作り、結果として水素化物が分解し水素が拡散することで体積減

いる。特に最近ではマイクロマシンやMEMSなどにも利用されており、皮膜の物性制御にも注目が集まっている。今回、めっき皮膜の応力測定法について述べたが、めっき皮膜の内部応力は、成膜方法や条件によって異なるため、新しくプロセスを構築するときなど、目的に対応した測定法を選択し、皮膜の応力状態を確認することが重要となると考えている。

(2007-2-28 受理)

文 献

- 1) E. J. Mills; *Proc. Roy. Soc.*, 26, 504 (1877).
- 2) R. Weil; *Plating*, [1], 50 (1971).
- 3) 小西三郎; 金属表面技術, 21, 470 (1970).
- 4) 伊勢秀夫; 金属表面技術, 12, 236 (1961).
- 5) 小出昭一郎; 物理学 (裳華房, 1986).
- 6) 高橋幸伯, 町田進; 基礎材料力学 (培風館, 1993).
- 7) 井上達雄; 弾性力学の基礎 (日刊工業新聞社, 2005).
- 8) 米谷 茂; 金属表面技術, 37, 449 (1986).
- 9) J. B. Kushner; *Plating*, 41, 1146 (1954).
- 10) J. B. Kushner; *Metal Fin.*, 54, (6), 46 (1958).
- 11) G. G. Stoney; *Proc. Roy. Soc.*, A 82, 172 (1909).
- 12) W. M. Phillips and F. L. Clifton; *Proc. Am. Electroplaters Soc.*, 34, 97 (1947).
- 13) K. G. Solderberg and A. K. Graham; *Proc. Am. Electroplaters Soc.*, 34, 74 (1947).
- 14) D. T. MacNaughton and A. W. Hotherhall; *Trans. Farad. Soc.*, 24, 387 (1928).
- 15) V. Kohlschütter and E. Vullenmier; *Z. Electrochem.*, 24, 300 (1918).
- 16) R. H. D. Barklie and H. J. Davies; *Proc. Inst. Mech. Eng.*, p. 731 (1930).
- 17) A. W. Hotherhall and C. J. Leadbeater; *J. Electrodeposits' Tech. Soc.*, 14, 207 (1938).
- 18) 柴崎安一; 電気化学, 19, 82 (1951).
- 19) T. P. Hoar and D. J. Arrowsmith; *Inst. Metal Fin.*, 34, 354 (1957).
- 20) A. Brenner and S. Senderoff; *Plating*, 36, 810 (1949).
- 21) A. Brenner and S. Senderoff; *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, * 35, 53 (1948).
- 22) H. Fry and F. G. Morris; *Electroplat. Metal Fin.*, 11, 207 (1959).
- 23) H. Watkins; *J. Electrochem. Soc.*, 108, (11), 1018 (1961).
- 24) A. T. Vagramyan; *Technology of Electrodeposition*, p. 210 (Robert Draper Ltd., 1961).
- 25) 小西三郎; 金属表面技術, 11, 264 (1960).
- 26) 山本鍍金試験器; スパイラル応力計取扱説明書, p. 12 (1999).
- 27) 加瀬敬年; 金属表面技術, 11, 259 (1960).
- 28) 津留 豊, 中村吉博, 高上僚一, 細川邦典; *DENKI KAGAKU*, 60, 780 (1992).
- 29) Y. YSURU, T. Tokuda and F. R. Foulkes; *DENKI KAGAKU*, 66, 69 (1998).
- 30) G. W. Bush and H. J. Raed; *J. Electrochem. Soc.*, 111, 289 (1964).
- 31) 米谷 茂; 残留応力の発生と対策 (養賢堂, 1975).
- 32) B. D. CURRITY, 松村源太郎訳; 新版 X 線回折要論 (㈱アグネ, 1980).
- 33) H. Binder and H. Fisher; *Z. Metallkunde*, 53, 161 (1962).
- 34) R. L. Mattson; *Private Communication*, 30 (1945).
- 35) 春山志郎; 表面技術者のための電気化学, p. 146 (丸善, 2001).
- 36) C. Marine and N. Thon; *Compt. Rend.*, 193, 233 (1931).
- 37) A. Brenner; *plating*, 39, 865 (1952).
- 38) 津留 豊ほか; めっき最新技術, p. 195 (㈱情報機構, 2006).
- 39) V. Kohlschütter and E. Vullenmier; *Z. Electrochem.*, 33, 290 (1927).