

【めっき膜の性質と評価方法】

(1) 内部応力

めっき膜に内在する内部応力は、めっき割れ、膨れ、剥離と関係するされているが、めっき技術を含め製膜技術によらず、膜中に必ず内部応力は存在する。

基板面に垂直な単位断面積を通して、相手に及ぼす力が引張る方向、膜が縮まろうとするときが「引張応力」であり、押す方向、膜が広がろうとするときが「圧縮応力」である。もし、基板が薄く変形しやすい場合は、めっきを行うことによって湾曲する。このような内部応力を「巨視的応力」という。

巨視的応力は、めっき製品を変形させたり、めっき膜に割れや剥離を引き起こすとともに、耐食性にも影響する。また、引張りの巨視的応力は「疲労強度」にも影響する場合がある。巨視的応力は、市販もされ実用化されているスパイラルコントラクトメータは、片側をポリマー塗料で絶縁し、スパイラル状に巻いた薄い磨き鋼板の上端を固定し、下端を稼働する中心棒並びに目盛針に固定した装置である。このスパイラル部分にめっきを行うと、めっき膜の有する引張応力や圧縮応力などにより、スパイラルは内側に巻き込んだり、外側に広がることによって、目盛針を振らせる。この目盛針の回転角度 (D) を目盛板から読み取り、b をスパイラル板の幅、x をめっき厚さ、h をスパイラル板の厚さ、K を定数とすると、内部応力 (S) は

$$S = 2KD/36x (h + x)$$

により求まる。

微視的応力には均一ひずみと不均一ひずみがあり、X線回析法によって評価する。微視的応力は、単位格子の大きさや形状に由来するものであり、めっき膜全体が均一に引き伸ばされたり、縮んだりし、単位格子の格子定数が均一に変化すると、X線回析図形の位置も変化する。もし、単位格子が大きくなると、X線回析線は低角度側に移動し、小さくなると逆に高角度側に移動する。

すなわち、均一ひずみは、X線回析線の位置から評価するが、不純物や溶質元素の存在(固溶)によって変化することから、注意深い評価が必要である。材料全体が均一にひずむのではなく、単位格子の大きさが大きくなっている部分と小さくなっている部分がめっき膜中に混在している場合には、X線回析図

形の半値幅の広がりが生じる。ひずみと半値幅の広がりについては、すでに述べたが、半値幅には、結晶粒サイズなども影響していることに留意する必要がある。

めっき膜は、多結晶体である。膜の成長過程については、他の専門書を参照して頂きたいが、多くの場合、基板上に生成した「核」と呼ばれる微小な粒子が成長、合体することによって進行する。核は基板上に堆積しているので成長過程において、基板との密着性によって拘束されている。また、表面張力によって、外に広がろうとして圧縮応力を示す状態で成長する。核が大きくなり結晶粒として成長し、結晶粒子間の間隔が小さくなると、隣接する結晶粒子表面の原子間で相互作用が生じ、引力を発生する。その結果、合体して、結晶粒界を形成する。合体によって結晶粒界近傍にひずみが発生するとともに、結晶粒子内部にもひずみが発生する。

めっき材料と基板材料が異なる場合が実用上多く、この場合めっき金属と基板材料の結晶構造も異なる。めっき金属と基板材料の相互作用が大きい場合、めっき金属の構造が基板材料の構造に近くなり、めっき膜には大きなひずみが発生する。Ni、Cu はともに面心立方格子であるが、格子定数は異なる。今、(100) に配向した Ni 基板上に、(100) に配向した Cu をめっきによって成長させた場合、約 2.6% のひずみが発生することになる。

また、めっき膜では、めっき液中の錯化剤などの添加剤から、H、C、N、O、S などの不純物が導入される。これらの不純物は、めっき膜の格子に侵入し、前述の侵入型固溶体を形成し、この他にも熱収縮や加熱相変態によってもひずみは発生する。

(2) 密着性

めっき技術では、金属、セラミック、プラスチックなどの素材上に金属や酸化物を形成することが可能である。既に述べたように、材料の結合様式には、金属結合、共有結合、イオン結合、ファン・デル・ワールス力があり、素材とめっき膜との間にもこれらの結合力によって密着力が生じる。めっき金属/金属の素材では、金属結合が生じるが、金属同士が直接接触することが必要である。金属材料の表面には、その環境によって酸化物や水酸化物が生成しているため、良好な金属結合を得るためには、これらの酸化物層などを除去する必要がある。

プラスチックやセラミックスなどの素材表面とめっき金属の間には基本的には分子間力であるファン・デル・ワールス力が働くが、その密着性十分ではな

い。そのため、ABS 樹脂をクロム酸含有溶液に浸漬し、表面に大きな凹凸を形成した後に、めっき膜を形成することによって、アンカー効果と呼ばれる機械的結合を形成して密着性を得る。

(3) 機械的性質

材料を平行部分を持つ形状の資料として、力 (P) を加えて引き伸ばすと、図 1.2.13 のような応力-ひずみ線図が得られる。試料の断面積を A とすると公称応力 (σ) は、 $\sigma = P/A$ で求まる。また、試料の平行部に標点を取り、その長さを l_0 とし、引き伸ばすことによって l になった場合の公称ひずみ (ϵ) は、 $(l - l_0) / l_0 \times 100$ で求まる。

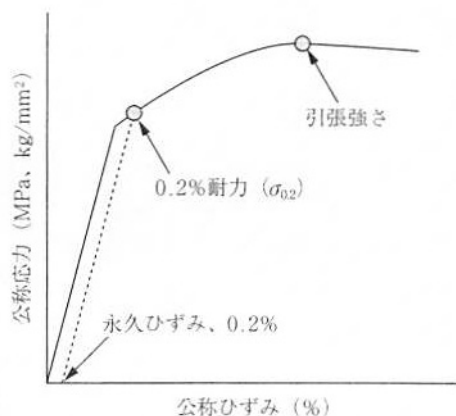


図 1.2.13 公称応力-公称ひずみ線図

応力-ひずみ線図では、横軸にひずみ、縦軸に応力を取る。材料に変形を加えると、ひずみが小さい領域では応力はひずみとともにほぼ直線的に増加する。この領域は弾性領域であり、外からの荷重を除くと、直線的に沿って元の状態に戻る。しかし、荷重がある値以上になると永久伸びを生じ、荷重を除去しても、元に戻らなくなる。このような変形を塑性変形と言い、前述のすべり変形により主に生じる。

永久ひずみが 0.2%における公称応力を耐力 ($\sigma_{0.2}$) と言い、公称応力の最高値を「引張強さ」という。この最高値を越えると、試験片は局部的に細くなる局部収縮を起こし、破断する。図 1.2.13 のような応力-ひずみ線図は、Al、Cu、Ni などで観測することができる。鉄鋼材料では、弾性領域に続いて、応力が減少し、ひずみが増加する降伏現象が生じる。

硬さは、焼入鋼やダイヤモンドなどの材質の圧子を試料に押し込み、除荷した後に残存する圧痕を測定することによって、材料の永久変形に対する抵抗を評価する。材料に圧子を押し込むと、塑性変形などの影響を受ける領域は、押し込み半径の約 3 倍に広がることから、硬さの測定には、膜厚などに注意する必要がある。めっき膜の硬さ測定には、ビッカース硬さやヌープ硬さが用いられる。

ビッカース硬さは、正四角錐のダイヤモンド圧子を試料に押し込むことによって形成した圧痕から評価する。ビッカース硬度 (HV) は、荷重 (P) をくぼみの表面積で割ることによって求められ、四角錐くぼみの対角線の長さを a とすると、 $HV = 1.854 \times P / a^2$ で求まる。

ヌープ硬さ (HK) は、ビッカース硬さの四角錐圧子の代わりに、菱形錐圧子を用いる。くぼみの長さ方向の対角線の長さを l とすると、 $HK = 12, 22P / l^2$ となる。硬さは、塑性変形に対する抵抗を測定していることから、引張試験における引張強さと関係があることになる。実験的に硬さ (HV) と引張強度

(σ_B) の間には、おおよそ直線関係が成り立つ場合が多く、ばらつきは多いが $HV / \sigma_B = 3$ の関係がある。

脆性破壊とは、材料が塑性変化しないか、またはほとんどしないで破壊する現象であり、図 1.2.13 の応力-ひずみ線図において、破壊までの永久ひずみが非常に小さい場合である。脆性の評価の方法の一つに、応力拡大係数 (K_{Ic}) が用いられる。応力拡大係数は、脆性破壊に対する材料の抵抗力を示している。硬さを測定する場合には、圧痕の周囲にクラックが生じないような荷重を選択するが、クラックを人為的に発生させ、そのクラックの長さなどから K_{Ic} を評価することができ、セラミックス材料や脆性めっき膜の評価が試みられている。ビッカース圧痕周囲に生じるクラック形状によって異なるが、図 1.2.14 に示すようなメディアンクラックが生成する場合、 K_{Ic} は、硬さを H、圧痕の対角線長さを a、圧痕周囲に形成されるクラックの長さを c とすると、

$$K_{Ic} = H a^{1/2} = 0.203 (c/a)^{-3/2}$$

で求めることが出来る。

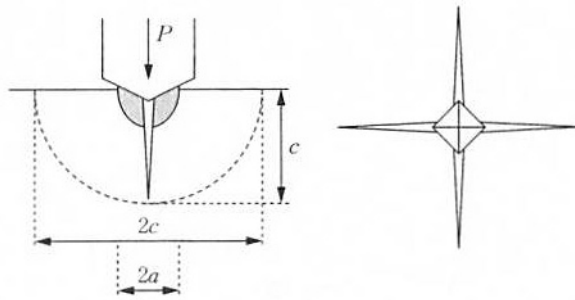


図 1.2.14 ビッカース圧子により形成したメディアンクラック

(4) 電気的特性

金属材料の中の電子エネルギー準位は、価電子帯の一部のみが充填されている。もしくは価電子帯と伝導帯が重なっており、これによって生じる自由電子によって、金属材料での電気伝導が生じる。価電子帯に存在する全ての電子が電気伝導に係わるわけではなく、フェルミ準位より少し下の準位に存在する電子が関与する。自由電子の濃度を n 、電子の素電荷を e 、電流の平均速度を v とする、電流密度 J_e は

$$J_e = ne v$$

で表される。室温における、Cu、Au、Ag 金属の抵抗率は、 1.69×10^{-6} 、 2.2×10^{-6} 、 $1.63 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ である。Cu 電気めっき膜では、 $1.96 \sim 4.60 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ とやや高い。無電解 Cu めっき膜では、 $2.0 \sim 2.7 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 程度であるが、 200°C 程度の加熱により、 $1.8 \sim 1.9 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ に低下する。電気 Ag めっきでは、 $1.7 \sim 2.4 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 程度である。めっき技術により作製された金属膜は、溶製金属に比べ高い抵抗率を示す。

理想的な 3 次元的に規則配列した結晶では、電子は抵抗なく移動することが出来るが、実在材料では、転位や空孔などの格子欠陥、不純物が電子の移動の抵抗として作用する。溶質原子、不純物、結晶不完全性による抵抗率は、残留抵抗と呼ばれ、温度によらない。抵抗率 (p) は、残留抵抗 (p_r) と熱的寄与 (p_t) の和であり、 $p = p_r + p_t$ である。ある温度 (デバイ温度、約 100K) では、抵抗率の熱的成分は、ほぼ直線的に増加することから、

$$p = p_{RT} [1 + a (T - T_{RT})]$$

と表される。ここで p_{RT} は、室温 (T_{RT}) の抵抗率である。 a は定数であり、温度係数である。 a : 温度係数の単位は [$1/^\circ\text{C}$] であり、室温付近のあまり広く

ない温度範囲では、ほぼ定数となる。金属材料の温度係数の単位は、 $10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ のオーダーである。Cuに少量の不純物を添加する場合、不純物量に比例して抵抗率は増加する。また、不純物元素の種類によって増加の程度は異なる。

図 1.2.15 のような、断面積 A 、長さ L の金属材料の両端に電圧 V を負荷した結果、電流 I が流れた場合を考える。オームの法則により、この金属導線の抵抗を R とすると、

$$V = I R$$

となる。 R は、 L が長くなるほど大きくなり、断面積 A が大きくなるほど小さくなる。この導線の材料である金属の抵抗率を ρ とすると、 ρ は形状に依存しない物質定数であり、

$$\rho = R L / A$$

の関係がある。

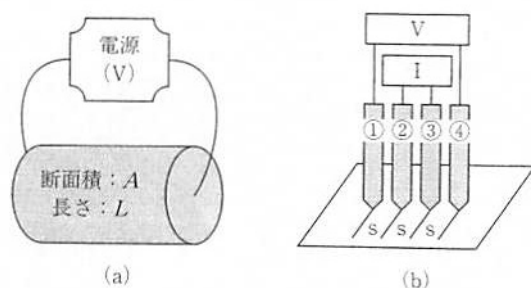


図 1.2.15 材料の抵抗率 (a) と 4 探針法 (b)

実際に、図 1.2.15 のような導線の抵抗を測定するためには、外部から電圧を負荷したり、電流を測定するために、電線を導線の両端に接続することが必要である。電気伝導は自由電子の移動に由来するので、異種金属界面はその抵抗として作用し、接触抵抗が発生する。すなわち、図 1.2.15 の回路は、導線の抵抗 (R) と接触抵抗などを直列に配列したことになるため、電流 I にはこれらの直列抵抗が作用していることになる。

そのため、金属材料、特にめっき技術によって作製された金属膜の抵抗測定には、図 1.2.15 (b) に示す、4 探針法が用いられる。この方法は両端の探針

①と④の間に電流 I を流し、探針②と③の間の電圧 V を測定する。探針と試料の間には接触抵抗による電圧降下が生じるが、②と③の探針には、同じ接触抵抗により電圧降下が生じ、キャンセル出来ると考える。試料の形状や寸法に依存する抵抗率補正係数を a とすると、シート抵抗とも呼ばれる表面抵抗率は、 $P_s = (V / I) a$ で求まり、単位は Ω 、もしくは Ω / \square である。試料の厚さを t とすると、体積抵抗率 P_v は

$$P_v = (V / I) at$$

で求まり、単位は Ωm もしくは Ωcm である。

最近、めっき技術 によって、 ZnO 、 Cu_2O 、 CuO などの酸化物、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (CIGS) などの化合物などの半導体材料が作製されている。半導体における電気伝導の機構は、金属材料と異なる。また、前述の4探針法ではなく、ファンデアポール (van der Pauw) 法が電気的性質の評価に利用されている。

(5) 磁氣的性質

物質の磁性は、原子中の電子の軌道運動、伝導電子の運動、原子核および電子のスピンに由来する。全ての物質は磁性体である。磁性には、反磁性、常磁性、反強磁性、強磁性などの磁性があるが、広く実用されている、 αFe 、 Co 、 Fe-Ni などの遷移金属、 Fe_3O_4 などの酸化物は強磁性体である。強磁性に外部から磁場が加わると、強い磁化が生じる。

材料の磁氣的性質は、主に振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定出来る磁気ヒステリシス曲線 (図 1.2.16) から評価する。磁気ヒステリシス曲線の横軸は、磁場の大きさ、縦軸は磁化である。材料に磁場を加えると磁化し、矢印に示すようにその磁化の大きさは磁場とともに直線的に増加するが、ある一定以上の磁場で磁化の大きさは飽和して、一定値になる。この値が飽和磁化 (I_s) である。

飽和状態から、磁場を反転させ現象させていくと、磁場の大きさが0になっても、 I_r の残留磁化が残る。磁化の大きさは、磁場が0よりも小さくなる。すなわち磁場の向きが逆になっても残存し、保持力 (H_c) で磁化は0になる。さらに、磁化を加えていくと磁化は飽和する。

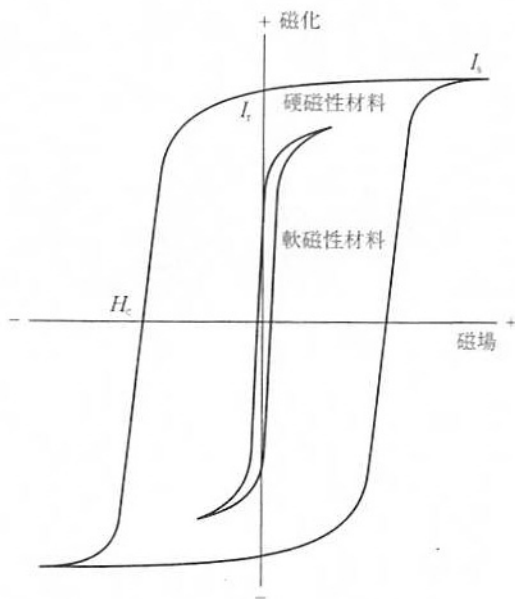


図 1.2.16 硬磁性材料と軟磁性材料のヒステリシス曲線

磁場を+方向と-方向に繰り返し加えると、図のような磁気ヒステリシス曲線を得る。また、物質の磁化しやすさを表す透磁率 (μ) もヒステリシス曲線における消磁状態からの磁化挙動から評価することが出来る。磁場宇の単位は、S I 単位では $[A/m]$ であるが、O e (エルステッド= $1000/(4\pi) A/m$) も広く用いられている。磁化の大きさは、G (ガウス= $10^{-4} T$, T : テスラ) で表す。

室温で強磁性体であっても、キュリー温度以上まで加熱すると、常磁性体となる。また、負荷する磁場の周波数が高くなると、強磁性を示さなくなる。遷移金属 (F e、C o、N i) の飽和磁化とキュリー温度はそれぞれ、173.5mT 1043K、144.5mT 1395K、51.0mT 631K である。

図 1.2.16 には、軟磁性材料と硬磁性材料の代表的なヒステリシス曲線を示す。軟磁性材料では、ヒステリシス曲線の保磁力が小さく透磁率大きい。軟磁性材料としては、純鉄、Fe-Ni 金属 (特にパーマロイと呼ばれる Fe-35~82%Ni 合金)、センダスト (Fe-Si-AL 合金)、フェライト (MFe_2O_4 , MiFe, Zn など) 等が、磁気ヘッド、磁気センサ、電磁波吸収材料として用いられる。一方、保磁力やエネルギー積が大きい強磁性体は硬磁性材料と呼ばれ Fe-Pt, Co-Pt, Nd-Fe-B, Sm-Co などの合金があり、永久磁石や磁気記録媒体として用いられている。

(参照文献) 現代めっき教本：電気鍍金研究会