

めっき膜の断面構造

渡 辺 徹

東京都立大学工学部工業化学科 〒158 世田谷区深沢 2-1-1

(1990年3月26日 受理)

Cross-Sectional Structure of Plating Films

Tohru WATANABE

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University,
2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158

(Received March 26, 1990)

めっき膜の結晶学的構造はめっきをするたびに変化し、再現性に乏しく、構造を制御することは極めて困難であると考えられてきた。しかし、最近著者はめっき膜の断面構造を透過型電子顕微鏡によって観察しているが、それによるとめっき膜はめっき中に様々な理由で組成が変化し、それに伴って構造が変化し、厚さ方向に層構造を形成していることが明らかとなった。このような層構造をとっているにもかかわらず、めっき膜の構造解析のために表面に垂直方向にビームを入射させてX線回折し、膜構造を同定しようとすれば、情報は混乱するのは当然である。膜の構造を正確に知るには、膜の断面構造を透過電子顕微鏡によって観察および分析することが不可欠であると考えられる。

本解説では種々のめっき膜の断面構造の実際の写真を紹介するとともに、その構造の形成原因について考察し、さらに断面構造の観察方法についても言及する。

1. はじめに

湿式のめっき法（電析、無電解めっき法）によって析出するいわゆる“めっき膜”の結晶学的構造はめっきをするたびに変化し、とらえどころのないもので、構造を制御することは極めて困難であると考えられてきた。しかし最近析出しためっき膜の断面構造を透過電子顕微鏡で観察したところ、めっき膜はめっき中、例えばめっきの初期段階の拡散層の形成、めっき膜が素地表面をおおうことによる電位の変化、さらに水素ガスの発生に起因した電極表面上の浴状態の変化等いろいろな理由でめっき中に膜の組成を変化させ、そのために構造を層状に変化させていることが分かった。それを無視したかたちで構造解析していたことが混乱の主な原因であることが分かってきた¹⁾。これまでめっき膜は単なる“膜”であり、めっき条件を一定にすれば、均一な膜が形成されているものと考え、膜面に垂直方向からX線回折を行なって構造を同定してきた。しかしその方法は膜厚方向の組成変化や構造変化をほとんど無視した解析方法であり、データ

の解析において混乱をまねくのは当然であるといえる。

以上のことを考慮しながらめっき膜の断面構造を透過電子顕微鏡で詳細に観察するとともに、めっき膜の構造を膜の組成に関係づけて整理してみると、めっき膜の構造は熱平衡状態図に密接に関係していることが分かった²⁾。即ち、これまでめっき膜の構造は電析の過電圧や浴のpH、添加剤、錯化剤など、種々のめっき条件によって変化すると考えられてきた。しかし、実はそれらのめっき条件はめっき膜の組成を変化させているのであって、膜の構造を直接変化させているのではない。めっき膜の構造はめっき膜の組成とめっき温度を決めればほとんど一義的に決まるものであることも分かってきた^{1,3)}。

以上のように、めっき膜の断面構造の観察はめっき膜の成長過程や構造について種々の情報を与え、めっきの研究においては極めて重要な研究手法であるといえる。むしろめっき膜の構造や物性については断面の構造観察なくしては論じられないといっても過言ではない。今後のめっきに関する研究はこれまでのような電気化学的な研究の外に、膜の断面構造観察を大いにする必要がある

といえる。

しかし、めっき膜の透過電子顕微鏡による断面構造の観察はまだ始まったばかりで、著者が2年ほど前に発表し⁴⁾、その後いくつかの写真を公表した^{1,3)}にすぎない。従って、試料作製技術そのものもまだ問題が多く、完成されたものではない。またデータ数も少なく像解釈に不安な点も多い。しかしそれでもこれまでに分らなかった新たな事実が次々に見出されている。今後はできるだけ多くの方々に種々のめっき膜の構造観察を試みていただき、断面に関する情報を多くするとともに、試料作製技術そのものの向上もはかりたいと考えている。

そこで本解説ではめっき膜の厚さ方向の構造変化と、断面構造の観察方法⁵⁾について解説する。

2. めっき膜の断面構造

以下で種々のめっき膜の断面構造の写真をいくつか紹介する。しかし、ここで紹介するめっき膜の作製方法は、いずれも浴のかくはんは特に行わず、静止浴でめっきを行なっている。めっきにおいてはかくはんは重要なめっき条件の一つであるが、このかくはん状態についても種々あり、それがめっき膜の組成や構造に大きく影響を及ぼす。それで、ここではむしろかくはんを行わないめっき条件を選んでいる。この点はこの解説論文で述べる重要なことの一つで、後に逆説的に浴のかくはんの重要性について説明することになる。

2.1 走査型電子顕微鏡による観察

めっき膜の断面構造を観察する最も容易で多くの情報を提供してくれる方法は、めっき膜の破断面を走査型電子顕微鏡で観察する方法である⁶⁾。図1は電析 Ni めっき膜の走査型電子顕微鏡による断面と表面の同時観察写真である。これまでめっき膜を走査型電子顕微鏡によって観察する時、めっき膜の表面の凹凸像のみを観察してきた。しかしめっき膜は厚さ増加とともに形態を変化させる¹⁾。表面のみの観察ではその厚さについては無視した形となり、大した参考にならないことが多い。図1の

ような観察法をとると⁴⁾、めっき膜の成長過程をある程度推察することができ、また、厚さと表面の関係を直接容易に理解することができる。このような観察のための試料作製方法は、めっき膜が素地に着いたままでめっき膜を膜面方向で引っ張り破断するか、素地を90°以上曲げることによって容易に得ることができる⁴⁾。図1(a)ではめっき膜の表面の様子が観察され、異常成長物が連続して成長しており、それらが素地 Cu の結晶粒界にそって形成されている様子がうかがえる。また(b)は(a)の断面の一部を拡大したものであるが、めっき膜の成長の過程を観察することができる。この写真によると、素地に近い部分(めっきの初期の部分)ではスムーズな破面をしており、めっき膜の厚さ増加とともに結晶が柱状に成長している様子が観察される。結晶質のめっき膜はこのように膜厚増加と共に結晶粒径を大きくさせるのである。そして結晶の成長はめっき表面の凹凸の直接の原因となる。

図2は、一般的な Ni めっき浴であるワット浴から得られた Ni めっき膜の破断面の走査型電顕写真である。ワット浴を用いてかくはんを行わずにめっきを行なうと、めっき膜は電流密度の違いによって均一なめっき膜が成長したり層構造を示したりすることが知られていた⁷⁾。この図2のめっき膜は電流密度をその中間の値でめっきしたものである。素地に近い部分では脆性的ではあるが、層のない破面を示し、中間の厚さ位置から層状の形態をとっているのが見られる。このめっき膜をミクロトームによって断面方向で薄膜作製し、透過型電子顕微鏡で観察した写真が図3である⁸⁾。この試料は素地とめっき膜との界面にミクロトームによる切断時にできた穴が開いており、さらにナイフマークや試料の曲りによるベンドコンターラインも見られ、試料作製としてはあまり良いものとはいえない。しかし界面の様子や、めっき膜の層成長とその微細構造などがよく観察できる。例えば、図2で見られた層構造は微細な結晶からなる層と、比較的粗大な結晶から成る層とからできていることが

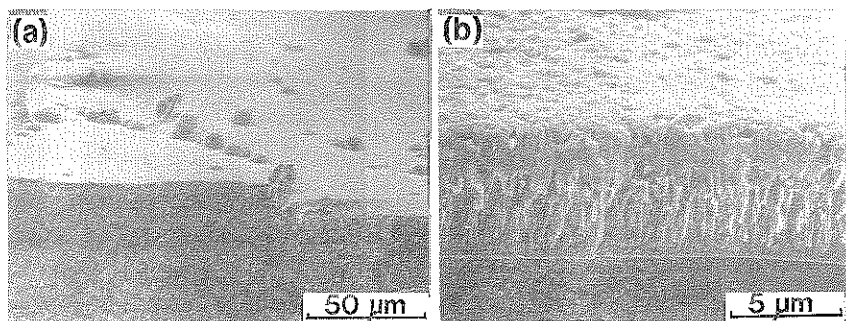


図1 ニッケルめっき膜の破断面構造と表面形態。(a)低倍率、(b)断面部分の拡大写真。

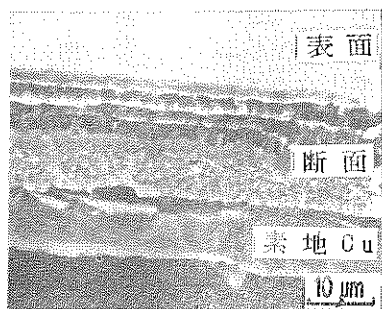


図2 ワット浴より析出した Ni めっき膜の破断面構造。電流密度: 7.5 A/dm^2



図3 図2で示した Ni めっき膜の断面の透過電子顕微鏡写真。

分かる。さらに界面の構造を拡大したのが図4である。図4では下に素地の Cu が見られ、めっき膜はその上に成長している。また界面近く(めっきの初期)には比較的大きな結晶が成長し、素地と同様な歪模様が見られる。これらの点について電子線回折したものが(b)~(e)である。(b)は素地 Cu のみ。(c)は素地とめっき膜とを同時に回折したもので、詳細な解析はここでは省略するが、素地とめっき膜とは結晶学的に整合していることが分かった。(d)は比較的大きな結晶の存在する領域と微結晶が存在する領域との中間領域からの回折で、電子線回折図形には回折斑点が多くなり、多結晶化しているのが分かる。さらに(e)の部分では結晶の微細化がより進んでいることが電子線回折図形からもうかがえる。

以上、図3、4のように、めっき膜は成長とともに構造が変化する。素地に近い部分の構造は、後述する初期層の形成と、素地の影響を受けた整合成長によるものであり、そして中間厚さ位置からの層構造は電析中に発生する水素ガスが電極表面をつたって上部へ上昇する時に液

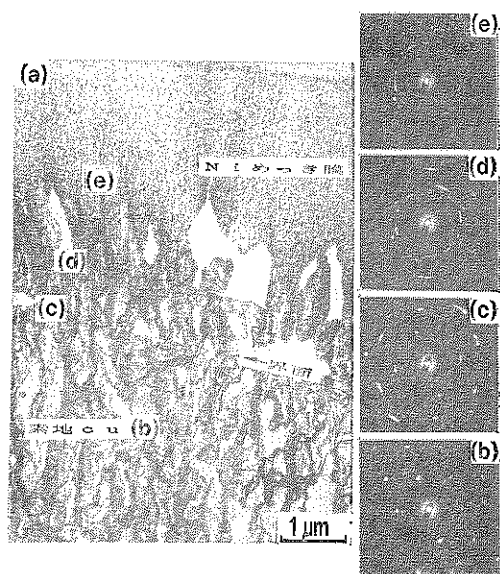


図4 図3で示しためっき膜の界面付近の拡大写真(a)と各部分の電子線回折図形(b)~(e)。

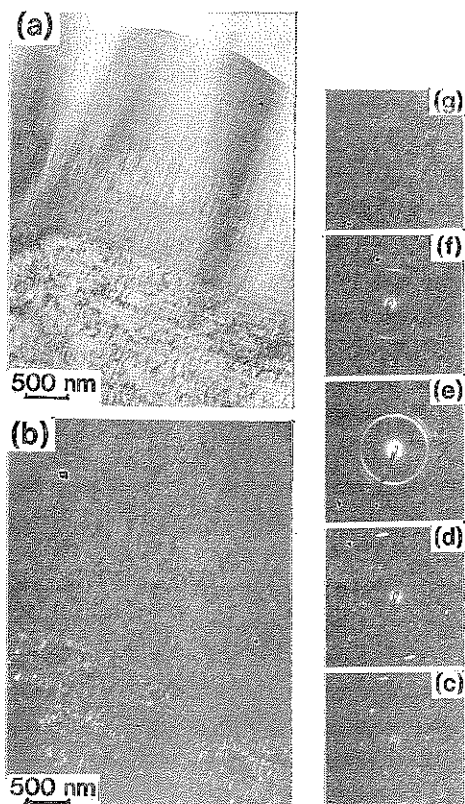


図5 ワット浴へ亜リン酸を添加し、めっき膜中へ約10at%のPを混入した Ni-P 合金めっき膜の断面の透過電子顕微鏡写真の明視野像(a)と暗視野像(b)および各部分の電子線回折図形(c)~(e)。

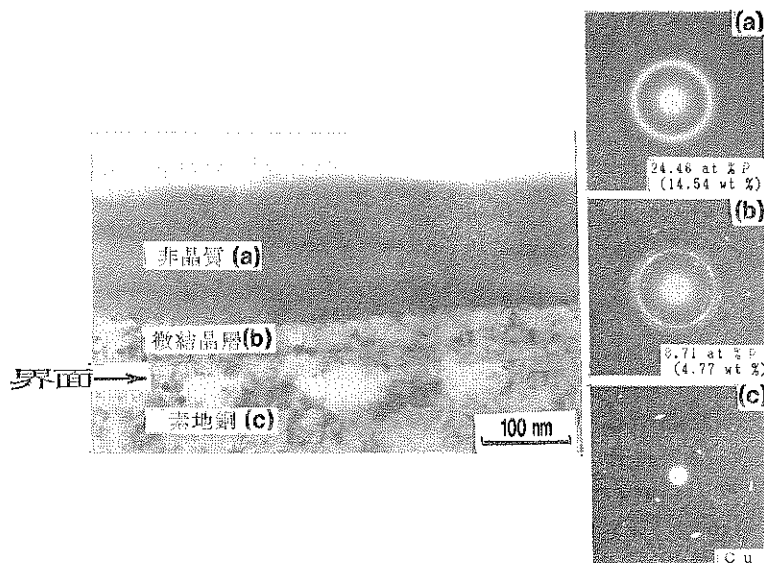


図 6 Ni-P (約 24 at% P) 合金めっき膜の断面の透過電子顕微鏡写真と、各部分の電子線回折図形および P 濃度。

をかくはんすることに関係していると考えている。

図 5 は上述のワット浴に亜リン酸を添加し、めっき膜中へ P を約 10 at% 混入させた時のめっき膜の断面構造である。やはり下部に素地の Cu が見られ、その上にめっき膜が成長している。図 4 に比べて結晶粒は微細化しているが、中間厚さより下の部分と上の部分とは結晶粒径が異なっており、素地に近い部分の方がわずかに大きい。このことは電子線回折図形の回折環が膜の表面に近づく [(e)~(g)] につれてブロードになっていることから定性的に判断することができる。また、(e)~(g) では回折環の局所的な強度の上昇も見られ、めっき膜の成長方向に配向性があるように見える。しかし、この回折強度の変化についてはめっき膜の配向性によるものとも考えられるが、試料をマイクロームによって切断した時の塑性変形による加工歪（加工集合組織）の可能性もある。この点に関しては回折図形の誤った解析につながるので注意しなければならない。さらに(c)は素地とめっき膜とを同時に回折したものであるが、素地とめっき膜との結晶学的な整合性が解析された。

図 6 はワット浴にさらに多くの亜リン酸を添加し、めっき膜中へ約 24 at% の P を混入させた膜の断面構造である。この写真でも界面位置を図中に矢印で示しており、その上にめっき膜が成長している。めっき膜は層構造を示し、めっきの初期である界面近くに約 60 nm の厚さで微結晶層があり、初期層を形成している。そしてその上に非晶質相が形成されている。初期層である微結晶層内の結晶の大きさは高倍率で観察したところ数 nm

の大きさであった。そしてこの微結晶層を電子顕微鏡に装着した EDS によって組成分析したところ P 濃度は 8.71 at% であった。また、上部の非晶質層では 24.46 at% で約 3 倍の P 濃度であった。このように電析 Ni-P めっきにおいて、浴をかくはんしないでめっきを行なうと、めっきの初期に P 濃度の低いめっき膜(初期層)が先ず形成され⁹⁾、あるめっき時間の後、安定した合金めっき膜が形成される。この現象は電析の初期に電極表面上に形成される拡散層の形成過程に関係していると考えられるが詳細については明らかではない。またこのめっき膜を表面に垂直方向から X 線を入射し回折すると、非晶質相としてのブロードな回折ピークのみが現われ、初期層の結晶質の存在は示されなかった。しかし、これと同じめっきをめっき時間を短くして、めっき膜の薄いものを X 線回折すると結晶質としての回折図形が現われる。このようにめっき膜はどれも均質なものとして X 線回折法によって構造解析すると、めっき厚さ(めっき時間)によって情報が異なり、構造解析は混乱することになる。電析においては上述のような初期層の形成はこれまで当研究室で実験した Au-Pb, Au-Ni, Ag-Cu, Cu-Pb, Cu-Co, Ni-Sn, Au-Sn, Ag-Sn 電析合金膜のいずれにおいても見られている⁹⁾。

このめっき膜の層形成は、電極表面上での拡散層の形成や浴の安定性に関係しており、めっき初期には pH 等の変動があり、めっき時間とともに反応形態が変化し、膜の合金組成が変化し、それによって膜構造が変化するのである。上述の Ni-P 電析では P 濃度が低い時にめ

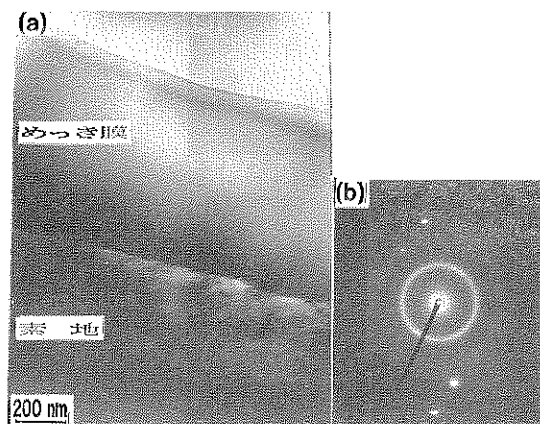


図 7 Ni-P 無電解めっき膜(浴はかくはんを行なった)の断面の透過電子顕微鏡写真(a)と電子線回折図形(b)(回折斑点は素地 Cu のもの)。

き膜は結晶質となり、高い時に非晶質となることが分かっている¹⁰⁾。

このような厚さ増加に伴う構造変化は無電解めっき膜においても観察されている¹¹⁾。この場合には電気化学的な理由ではないが、浴のかくはんを行なった場合はめっきの初期から均質な膜が形成されるのが確認されている。図 7 は無電解 Ni-P めっき膜の断面構造を示している。このめっき膜は P を多く混入して非晶質構造をとったものである¹¹⁾。初期層や層構造は全く見られず、均一な非晶質がめっきの初期から形成されている。この写真の試料は後述するイオンシンニング法によって断面の電顕観察用薄膜試料を得たものである。

3. めっきにおけるかくはんの影響

以上のようにめっきにおいては浴をかくはんしないでめっきを行なうと、種々な理由で膜厚増加とともに膜の構造が変化する。このような層構造をなくする意味でこれまで浴のかくはんを経験的に行なってきたのである。かくはんとは電極表面上での拡散層の厚さの減少を意味し、常に電極表面上の浴状態を一定にすることである。しかし、流体力学的には液をいくら高速でかくはんしたとしても固体表面に近づく流速は零に漸近するといわれており、拡散層を完全になくすることはできないことになる。どの程度薄くするかが問題で、それは液の流速や粘性に関係し、膜構造に関係することになる。めっき中に流速が変化したり流れの方向が変化すると、その時点で膜組成が変化し、層構造を形成する原因となる。

4. めっき膜の断面構造観察方法⁵⁾

バルキーな金属試料から透過電顕観察用薄膜試料を作

製するには 1) 電解研磨法、2) ミクロトーム法、3) イオンシンニング法の 3 種がある。

4.1 電解研磨法

電解研磨法は、理想的な金属薄膜試料作製法である。しかし、電解研磨法はめっき膜の膜面方向での薄膜化に適しているが、断面方向での試料作製にはかなりの困難がある。それはめっき膜の膜厚が薄いこと、素地材料とめっき膜の材料が異なるために、両方を同時に均等に研磨する電解液がむずかしいためである。さらに膜厚方向に組成や構造が変化していれば、その層毎に電解研磨条件が異なるなど大変な困難があり、むしろ不可能と考えられる。しかし、素地とめっき膜とを同時に観察しないのであれば工夫の余地はあるかも知れない。

膜面方向での試料作製法についてはこれまでに解説した¹²⁾。

4.2 ミクロトーム法

ミクロトーム法は、元来生物の光学顕微鏡観察用の試料作製法として開発されたもので、それが電子顕微鏡用薄膜作製装置として改良されていったものである。この方法は生物試料の切断ばかりではなく、Al の陽極酸化皮膜の断面試料作製法として用いられ¹³⁾、興味あるデータを多く提供してきた。そしてその分野の研究を大いに発展させてきた。また、バルキーな金属試料から薄膜を作製するために、ミクロトームを用いることもたびたび試みられてきたが、切断による格子欠陥の導入は避けがたく、ほとんど成功した例はなかった。著者はめっき膜の断面構造を如何にしても見る必要から、切断による塑性変形があることを承知でこの方法を用い始めた。

ミクロトームによる薄膜試料作製法は、生物試料の薄膜作製法と同様に試料を約 7 mm 径、深さ約 20 mm の容器の底に樹脂で埋め込む。樹脂は市販されており、固化の方法もマニュアルがある。包埋された試料をガラスナイフで丁寧にトリミングし、最後にダイヤモンドナイフによって薄膜を切り出す。トリミングした時の試料の形が問題で、その後の薄膜作製の難容に影響する。この点については試料の種類それぞれに工夫することである。切断方向は、以降で示す写真中に見られるナイフマークで分かるように、界面に平行(図 6 の写真の右または左)の方向から刃を入れる。界面に斜めや垂直(写真の上または下)の方向に刃が入ると、切断中に硬さ変化するもので、その時点で試料が破壊したり、素地と分離する。切断厚さは数十 nm 程度かそれ以下であることが望ましい。切断した薄膜試料は極めて小さい(約数十 nm × 数十 μm × 数百 μm 程度)ので、その後の取扱には十分注意する必要がある。水の上に浮いた試料を、シートメッシュにすくい、電顕試料とする。

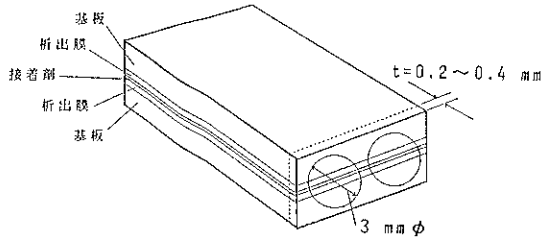


図8 イオンシニング法による断面の透過電顕観察用薄膜試料作製のための試料調整法。

試料は切断方向に押しつけられて切断されるので、結晶質のものはその方向に塑性変形したり、すだれ状に破壊されることが多い。従って、そのようなダメージには十分注意して電顕写真を解析しなければならない。この点がマイクローム法の最大の欠点であり、今後工夫されなければならない点である。しかし、めっき膜の厚さ方向の情報についてはかなり正確に残っているので、その点についての情報を得ることはできる。

4.3 イオンシニング法¹⁴⁾

イオンシニング法はイオンミリング法、イオン照射法とも呼ばれ、専らセラミックスや半導体、最近では多層膜等の試料作製に活用されている。試料作製の一般的な手順は次のようである。めっき膜の場合は金属試料であることと、素地とめっき膜とが極端に材質が異なっているので、何回かの試行錯誤が必要であろう。

基板上に着いた薄膜試料の断面観察には図8のように素地に着いたままで薄膜同志を接着剤で張り合せる。または試料が薄い時は試料の上にさらにめっきをほどこして厚さをかせぐ。

カッターホイール等の機械切断か、ワイヤーによる腐食切断によって、図8に示したように断面方向でできるだけ歪のない薄板 (0.2~0.4 mm 厚) として切り出す。さらに 3mm の円板状 (シートメッシュの大きさ) に切り出す。セラミックスの試料は超音波加工機により切り出すが、金属試料の場合は切り出しのための打ち抜きの装置がある。切り出された試料をハンディラップ (エミリー紙による) で試料の両面を研磨し、さらにダイヤモンドによって鏡面研磨し、約 20~30 μm の厚さにする。この時ディンプレーがあれば片面を鏡面とした後、他の研磨していない粗い面をディンプレーで円板の中央だけ

約 20~30 μm の薄さにし、補強リングを張りつけ、イオンシニング装置で透過電顕用薄膜試料とする。

5. おわりに

めっき膜の構造を断面方向から観察することの重要性について解説した。めっき膜の構造の変化は膜物性のバラつきや再現性に関係し、めっき自身の信頼性にかかわることになる。従ってめっきの研究においては膜の断面構造の観察は不可欠といえる。このような断面構造の観察を大に行ない、めっき膜の構造について詳細、且つ正確な情報を多く集め、めっき技術の向上を計りたいと切に願うものである。

文 献

- 1) 渡辺 徹：表面技術 40, 1221 (1989).
- 2) 渡辺 徹、清水保雄：“非晶質めっき”(機能性非晶質めっき専門部会第13回例会テキスト), ((社)表面技術協会, 1989) p.30.
渡辺 徹、清水保雄：鉄と鋼 76, 10号 (1990) 掲載予定.
- 3) 渡辺 徹：表面技術 40, 375 (1989).
- 4) 渡辺 徹：表面技術 40, 92 (1989).
- 5) 渡辺 徹：表面技術 40, 1355 (1989).
- 6) 陳家富、黃燕清、細見 曉：表面技術 40, 916 (1989).
小野幸子、和田健二、吉野隆子、馬場宣良、和田一洋：表面技術 40, 1381 (1989).
- 7) 渡辺 徹、金山孝範：金属表面技術協会第76回講演大会要旨集 (1987) p.200.
D. N. yunng Lee and G. C. Ye : Plating and Surface Finishing 68, 46 (1981).
- 8) 渡辺 徹：“非晶質めっき”(機能性非晶質めっき専門部会第14回例会テキスト) ((社)表面技術協会, 1989) p.10.
- 9) 渡辺 徹：表面技術 41, No. 6 60 (1990).
- 10) 渡辺 徹：表面技術 40, 245 (1989).
- 11) 渡辺 徹：表面技術 41, 349 (1989).
- 12) 渡辺 徹、田辺良美：金属表面技術 33, 318 (1982).
- 13) 和田健二：表面科学 9, 727 (1988).
小林賢三：表面技術 40, 1328 (1989).
- 14) 西本晴夫：“第7回表面科学基礎講座”(日本表面科学会, 1988) p.77.