平滑アルミナ基板と無電解純Niめっき膜の密着性と内部応力との関係

伊藤 潔*, 福室 直樹*, 八重 真治*, 松田 均*

The Relations between Adhesion and Internal Stress of Electroless Pure Ni Film on Smooth Alumina Substrate

Kiyoshi ITO*, Naoki FUKUMURO*, Shinji YAE* and Hitoshi MATSUDA*

*兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻 (〒671-2280 兵庫県姫路市書写2167)

*Department of Materials Science and Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo (2167 Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2280)

概要 平滑アルミナ基板と無電解純Niめっき膜の密着性の向上を目指し、基板/膜界面に作用するエネルギー収支の観点から、密着性と内部応力との関係を検討した。そのため、両測定における単位をエネルギー(J/m^2)に統一することで理想的な付着エネルギーの導出を試みた。その結果、ピールエネルギー G_p は膜厚依存性がみられ、ピールエネルギー G_p はいずれの純Niめっきにおいても膜厚が増加するにつれて、低下が見られた。膜厚 $0.2\mu\text{m}$ 以上では、柱状晶純Niめっきが最も高い値を示し、平滑アルミナ基板との高い密着性が得られた。理想的な付着エネルギーである界面付着エネルギー G_{ad} はピールエネルギー G_p と内部歪エネルギー G_{in} の和にはならず、さらに、曲げ変形エネルギー G_{bend} 、弾性変形エネルギー G_{el} 、破断エネルギー G_f を考慮する必要がある。柱状晶純Niめっきがナノ結晶純Niめっきと比べて高い密着性が得られた理由として、内部歪エネルギー G_{in} (内部応力)の極小化による基板/膜界面の空隙発生の抑制および弾性変形エネルギー G_{el} 、破断エネルギー G_f の極小化による基板/膜界面近傍の強靱性化によるものと考えられる。

Abstract

We investigated the relationship between adhesion and internal stress to improve the adhesion of electroless pure Ni plating on a smooth alumina substrate, focusing on the energy balance in the interface between the substrate and the film. We measured both parts for unified energy (J/m^2) and found the ideal adhesion energy. In the measured results, peel energy G_p is dependent on film thickness, and thicker film reduced the G_p of the Ni plating. Since the thickness of columnar crystal pure Ni plating film is more than $0.2\mu\text{m}$, columnar crystal pure Ni plating is highly adhesive on smooth alumina substrates. Interfacial adhesion energy G_{ad} which is the ideal adhesion energy is not simply the sum of peel energy G_p (adhesion) and internal strain energy G_{in} (internal stress); we also must consider bending energy G_{bend} , elastic energy G_{el} , and fracture energy G_f . The gains achieved reflect the high adhesion property of columnar crystal pure Ni plating compared to nano crystalline pure Ni plating. In this study we successfully controlled both the appearance of the void for the interface between the substrate and the film to minimize internal strain energy G_{in} , and the strength around the interface between the substrate and the film to minimize elastic energy G_{el} and fracture energy G_f .

Key Words: Electroless Pure Ni Plating, Al_2O_3 , Internal Strain Energy, Peel Energy, Peel Test

1. 緒言

近年、電子機器の小型化、高性能化の要求に伴い、セラミックスへの無電解めっきの需要が急速に拡大している。セラミックス基材をメタライズする目的で無電解めっきが主に使用されるが、その密着性が低いことが問題となっている。このため、めっき膜の密着性を向上させるための手法や密着メカニズムに関する研究が多数報告されている^{1)~7)}。これらの多くは非金属材料表面、あるいはその表面に形成した中間層のエッチングによる機械的なアンカー効果により、密着性の確保が行われている。一方、電子回路配線における配線幅の狭小化および信号の高周波化により、エッチングなどの表面粗化を施さない、より平滑な表

面への精密な膜形成が求められている。アンカー効果の期待できない平滑な表面への膜形成においては、めっき膜の内部応力の低減が密着性向上にとって重要である。最近、われわれは、無電解Cuめっき膜の析出初期の膜成長と内部応力について報告した⁸⁾。以前から、めっき膜にかかわらず蒸着膜やスパッタ膜のような真空成膜においても密着性に影響する因子として内部応力に関する研究は多くなされてきた^{9)~12)}。しかし、密着性と内部応力との関連を定量的に示した研究はほとんど見られない。H. K. Pulkerら¹³⁾は基板と膜との界面には基板の種類および膜の種類の組み合わせによりそれぞれ理想的な付着エネルギーが存在し、実験的に求められる付着エネルギーは理想的な付着エネルギーから内部応力を引いたものと考えている。このことは換言する

と、実験的に求められる付着エネルギーと内部応力との和が理想的な付着エネルギーを示すと考えられるが、実験データに基づく検証はなされていない。最近、われわれは、電気伝導性が高く、Sn-Ag-Cu鉛フリーはんだとの接合信頼性に優れた無電解純Niめっき膜を開発した^{14)~20)}。

本研究では、平滑アルミナ基板と無電解純Niめっき膜の密着性向上を目指し、密着性と内部応力測定に使用する基板および前処理方法を統一するなど測定評価法の規格化をはかり、両測定における単位をエネルギー(J/m^2)に統一した。そして、理想的な付着エネルギーの導出を試みることで、基板/膜界面に作用するエネルギー収支の観点から、平滑アルミナ基板と無電解純Niめっき膜の密着性と内部応力の関係を検討することを目的とした。

2. 実験方法

密着性測定には平滑アルミナ基板（京セラ：A493, $50 \times 50 \times 0.75 \text{ mm}$, $R_a = 0.15 \mu\text{m}$ ）を用い、内部応力測定には、密着性測定基板と形状は異なるが同一材質のアルミナ基板（京セラ：A493, $50 \times 50 \times 0.75 \text{ mm}$, $R_a = 0.15 \mu\text{m}$ ）を用いた。いずれも二液法活性化前処理を施し、われわれが開発したヒドラジン還元浴^{14),17)}を用いて無電解純Niめっきを施した。特に、内部応力測定時には裏面をマスキングテープで覆い、めっき浴浸漬直前にはがすことで片面にのみ、めっ

きを施した。ヒドラジン還元浴組成および作製条件により、純Niめっき膜の結晶構造は変化し、また、膜の純度はいずれのめっき膜も99.7mass%以上の高純度Niめっきであることを報告している^{17),19)}。供試膜はその構造の異なる3種類の無電解純Niめっき膜とし、その収束イオンビーム装置（セイコーインスツルメンツ製SMI2050）による断面のイオン励起2次電子像（以下、断面SIM像）をFig. 1に示す。3種類の膜の形態は、基板近傍から膜の表面近傍まで均一な微結晶粒で形成され、表面の形状は微細な突起状であるナノ結晶純Niめっき(a)、それより若干大きな微結晶粒の集合体で形成され、表面の形状は大きな突起状である微結晶純Niめっき(b)、および基板近傍から膜の表面近傍まで均一な柱状結晶粒で形成された柱状晶純Niめっき(c)となっていた。アルミナ基板と純Niめっき膜の界面の解析にも断面SIM観察を行った。Fig. 2に自作のピール試験機の模式図を示す。上記のアルミナ基板に3種類の純Niめっき膜を形成し、それを4等分にした基板($25 \times 25 \times 0.63 \text{ mm}$)を用いた。めっきを施した基板に試験用テープ²¹⁾として幅18mmのセロハンテープ（ニチバン：CT-18S）を貼り付け、テープの一端をチャックに固定し、押えローラを介して90°方向に一定速度5mm/secで引っ張る。この時の荷重はデジタルフォースゲージにより計測し、1secに6点、計30点測定した。このときの最大荷重を剥離荷重として、これをテー

Fig. 1 Cross-sectional SIM images of each pure Ni film: (a) Nano crystalline, (b) Micro crystalline and (c) Columnar crystal and smooth alumina substrate

Fig. 2 Schematic illustration of peel test method

Fig. 3 Schematic illustration of measuring internal strain energy

プの幅で除した値を膜の剥離に要する単位幅あたりの力 (N/m) とした。すなわち、剥離に要した全エネルギー (J/m^2) と等価であり、ピールエネルギー G_p (J/m^2) と定義した²²⁾。各膜厚に対するデータは4等分した基板の4点測定の実験値とした。Fig. 3に内部応力測定の様式図を示す。内部応力 σ は基板のたわみ δ を測定し、次の Stoney²³⁾ 式で算出される。

$$\sigma = E_s T^2 \delta / 3L^2 D (1 - \nu_s) \quad (1)$$

E_s : 基板のヤング率, T : 基板の厚さ, δ : たわみ量, L : 基板の長さ, ν_s : ポアソン比, D : 膜厚

基板の変形に及ぼす総エネルギーは次式で得られる。

$$\sigma \times D = G_{in} \propto \delta \quad (2)$$

これは基板の変形の際に発生するたわみ δ と比例し、内部歪エネルギー G_{in} (J/m^2) と定義した。実験的に求めたピールエネルギー G_p と内部歪エネルギー G_{in} の和を界面付着エネルギー G_{ad} と定義した。ピール試験後の剥離面の観察および組成分析をSEM (JEOL製 JSM6480LA) およびEDS (JEOL製 EX23000BU) を用いて行った。純Niめっき膜のヤング率を求めるため、銅基板に約10 μm 厚さのめっき膜を形成した試料を樹脂により包埋し、マイクローム法によりダイヤモンドナイフで研削して鏡面仕上げに施した断面試料を作製した。その断面方向からナノインデント (MTS製 Nano Indenter XP) により、押し込み深さに対するめっき膜のヤング率を測定した。それぞれ10カ所測定を行い、各押し込み深さごとに平均値を求め、プロットした。また、同時に測定されるインデントエーション応力とともに次式²⁴⁾により、破断エネルギー G_f (J/m^2) を求めた。

$$G_f = \sigma^2 \times h / 2E \quad (3)$$

E : めっき膜のヤング率, σ : インデントエーション応力, h : 押し込み深さ

3. 実験結果

3.1 密着性

Fig. 4に平滑アルミナ基板上的無電解純Niめっき膜の膜厚に対するピールエネルギー (G_p) を示す。いずれの純Niめっきも膜が薄い (約0.15 μm ~ 0.2 μm) ときに G_p は、約400 J/m^2 と高い値を示し、全般に膜厚が増加するにつれて低い値を示した。ナノ結晶純Niめっきおよび微結晶純Niめっきの場合 (Fig. 4(a) および (b)), 膜厚の増加とともに、 G_p が急激に低下するのに対して、柱状晶純Niめっきの場

Fig. 4 Film thickness dependence of peel energy G_p for each pure Ni film: (a) Nano crystalline, (b) Micro crystalline and (c) Columnar crystal pure Ni film on smooth alumina substrate

合 (Fig. 4(c)), 膜厚0.34 μm までは G_p はほぼ一定値を示し、それ以上からゆるやかな低下が見られた。膜厚0.2 μm 以上において、 G_p は柱状晶純Niめっきが最も高くなり、膜厚0.34 μm では、平均値380 J/m^2 となり、ナノ結晶純Niめっきの平均値32 J/m^2 と比べて、約12倍向上し、平滑アルミナ基板との高い密着性が得られた。

以上の結果から、 G_p には膜厚依存性が見られ、それは、めっき膜の構造の違いにより異なることがわかった。

3.2 内部応力

Fig. 5に平滑アルミナ基板上的無電解純Niめっき膜の膜厚に対する内部歪エネルギー (G_{in}) を示す。いずれの純Niめっきにおいても、引張方向の G_{in} が発生し、膜厚が増加するにつれて高くなった。全般に、 G_{in} は柱状晶純Niめっき (Fig. 5(c)) が低い値を示した。

3.3 界面付着エネルギー

ピールエネルギー G_p (Fig. 4) および内部歪エネルギー G_{in} (Fig. 5) の双方を最小二乗法で多項式近似し得られる近似式を足し合わせた界面付着エネルギー ($G_{ad} (= G_p + G_{in})$) を Fig. 6に示す。いずれの純Niめっきも膜厚0.2 μm 近辺で約400 J/m^2 の値を示した。ナノ結晶純Niめっきおよび微結晶純Niめっき (Fig. 6(a) および (b)) は膜厚0.2 ~ 0.4 μm の範囲において急激な低下が見られた。その後、膜厚0.4 ~ 0.5 μm でそれぞれ変曲点を示し、膜厚増加につれて、増大および減少が見られた。一方、柱状晶純Niめっき (Fig. 6(c)) は、膜厚0.5 μm までは約400 J/m^2 のほぼ一定値を示した後、膜厚増加につれて、ゆるやかな低下が見られた。

Fig. 7にナノ結晶純Niめっき (Fig. 7(a)) と柱状晶純Niめっき (Fig. 7(b)) の膜厚0.6 μm の時のアルミナ基板とめっき膜との界面の断面SIM像を示す。

ナノ結晶純Niめっきの場合 (Fig. 7(a)), アルミナ基板と膜

Fig. 5 Film thickness dependence of internal strain energy G_{in} for each pure Ni film: (a) Nano crystalline, (b) Micro crystalline and (c) Columnar crystal pure Ni film on smooth alumina substrate

Fig. 6 Film thickness dependence of interfacial adhesion energy G_{ad} for each pure Ni film: (a) Nano crystalline, (b) Micro crystalline and (c) Columnar crystal on smooth alumina substrate

Fig. 7 Cross-sectional SIM images of the interface between (a) Nano crystalline pure Ni film and (b) Columnar crystal pure Ni film and smooth alumina substrate

との界面に空隙が見られることがわかる。これに対して、柱状晶純Niめっきの場合 (Fig. 7(b)), 上述のような空隙は観察されないことがわかった。ナノ結晶純Niめっきにおいては膜厚 $0.2\mu\text{m}$ で空隙が観察されないことから、膜厚が増大することで空隙が発生したと見られる。一方、柱状晶純Niめっきは本検討膜厚範囲 (約 $1\mu\text{m}$ 以内) において空隙はいずれも観察されなかった。

Fig. 8にピール試験を行った後の膜厚 $0.3\mu\text{m}$ のナノ結晶純Niめっき (Fig. 8(a)) および膜厚 $0.7\mu\text{m}$ の柱状晶純Niめっき (Fig. 8(b)) のNiめっき側とアルミナ基板側の剥離面のSEM像およびEDS分析結果を示す。いずれの純NiめっきもNiめっき側にはクラックが観察された。ナノ結晶純Niめっきは、全般に、基板に対して垂直方向にピール試験することで膜全体が伸びて破断したような浮きが観察されるのに対して、柱状晶純Niめっきは膜全体にクラックが見られるもののそのような浮きは観察されない。いずれの純Ni

めっきにおいてもNiめっき側にはNiおよびCのピークのみが見られ、アルミナ基板側にはAlおよびOのピークのみが確認された。このことから、いずれの純Niめっきにおいても剥離は基板/膜界面であることがわかった。

Fig. 9にナノ結晶純Niめっきと柱状晶純Niめっきの押し込み深さに対するヤング率を示す。安定領域である押し込み深さ 30nm 以上での平均値と比較すると、ナノ結晶純Niめっきは 93GPa であるのに対して、柱状晶純Niめっきは 209GPa の約2倍の高いヤング率を示した。また、破断エネルギー $G_f (\text{J/m}^2)$ を求めると、ナノ結晶純Niめっきは 3.7J/m^2 であるのに対して、柱状晶純Niめっきは 2.0J/m^2 の約半分の低い破断エネルギーを示した。

4. 考察

理想的な付着エネルギーである界面付着エネルギー G_{ad} がピールエネルギー G_p と内部歪エネルギー G_m の和と仮定すると、膜

Fig. 8 SEM images and EDS analysis of the exfoliation surface of Ni film side and alumina substrate side for (a) Nano crystalline pure Ni film of $0.3\ \mu\text{m}$ film thickness and (b) Columnar crystal pure Ni film of $0.7\ \mu\text{m}$ film thickness after peel test

Fig. 9 Young's modulus of pure Ni film (a) Nano crystalline and (b) Columnar crystal

厚 $0.2\sim0.5\ \mu\text{m}$ での柱状晶純Niめっきの場合のみほぼ一定値を示し、それ以外はいずれの純Niめっきも膜厚に対して大きく低下が見られた(Fig. 6)。この低下を一定の界面付着エネルギー G_{ad} からのエネルギー損失とすると、エネルギー損失には次の2種類があると考えられる。その1つに、ピール試験前の膜形成時にすでにできたと考えられる基板/膜界面の空隙発生、他方に、ピール試験による膜厚方向へのクラック発生である。ナノ結晶純Niめっきおよび微結晶純Niめっき (Fig. 6(a)および(b)) における膜厚 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上でのエネルギー損失は膜厚 $0.6\ \mu\text{m}$ での断面SIM像(Fig. 7(a))の結果から基板と膜界面での空隙の発生による。この空隙は基板と膜界面に存在することから内部歪エネルギーの影響によるものと考えられる。一方、膜厚 $0.2\sim0.4\ \mu\text{m}$ でのナノ結晶純Niめっき、微結晶純Niめっき (Fig. 6(a), (b)) および膜厚 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の柱状晶純Niめっき (Fig. 6(c)) におけるエネルギー

損失は、剥離面解析 (Fig. 8) から、ピール試験により基板/膜界面で剥離する際、膜全体へのクラック進展による破断が原因であることがわかった。Griffithの理論より、微小なクラックの存在する材料において、外部から引張応力を与えると、弾性変形エネルギーとして蓄積し、クラックの生成・成長に消費される。

しかし、クラックの成長による弾性変形エネルギーの解放分がクラックの表面エネルギーの増加分より大きくなるとクラックは不安定になり、蓄積していた弾性変形エネルギーを一挙に解放し、破壊に至る。このことから、破断エネルギーの大きさは、膜内へのクラック進展しやすさを意味する²⁵⁾。ナノ結晶純Niめっきは柱状晶純Niめっきと比較すると、ヤング率が低い (Fig. 9)、すなわち、外部から同じ引張応力を与えた場合、蓄積される弾性変形エネルギーは大きい。また、破断エネルギーが大きい。このことより、ナノ結晶純Niめっきは、クラックの進展が急激に進み、破断に至ったため、界面付着エネルギーのエネルギー損失の度合いが柱状晶純Niめっきよりも大きいと考えられる。

最近、岩村²⁶⁾は 90° ピール試験において、ピールエネルギーは薄膜を曲げるエネルギー、弾性変形するエネルギー、塑性変形するエネルギーおよび界面をはがすエネルギーの和で現され、本来界面をはがすエネルギーはピールエネルギーの一部に過ぎないことを報告している。すなわち、これはピールエネルギー G_p の値は本来求めるべき界面をはがすエネルギーだけではなく膜の変形に起因するエネルギーをも含んだ値であることを示していることを意味する。このことはピール試験後の剥離面解析において、剥離したNiめっき側にクラックが観察されていることから、ピール試験により変形や破壊を伴っていることに裏づけされる。よって、 90° ピール試験を用いた場合、界面をはがすエネルギー G_{int} としての評価が必要である。剥離面解析において、Niめっき側の剥離面

はガラスの破壊でよく見られる脆性破面が観察されることから塑性変形エネルギーの影響は小さく、90°に曲げるための曲げ変形エネルギー G_{bend} 、弾性変形エネルギー G_{el} および破断エネルギー G_f などの膜強度に影響する因子を考慮して次式で表される。

$$G_{\text{int}} = G_p - G_{\text{bend}} - G_{\text{el}} - G_f \quad (4)$$

理想的な付着エネルギーである界面付着エネルギー G_{ad} はピールエネルギー G_p ではなく、界面をはがすエネルギー G_{int} と内部歪エネルギー G_{in} の和で表され、

$$G_{\text{ad}} = G_{\text{int}} + G_{\text{in}} \quad (5)$$

$$G_{\text{int}} = G_{\text{ad}} - G_{\text{in}} \quad (6)$$

となる。また、式(4)を式(5)に代入して、

$$G_{\text{ad}} = G_p - G_{\text{bend}} - G_{\text{el}} - G_f + G_{\text{in}} \quad (7)$$

このことから、理想的な付着エネルギーである界面付着エネルギー G_{ad} はピールエネルギー G_p と内部歪エネルギー G_{in} の和にはならないことが明らかとなった。

密着性向上はこの界面をはがすエネルギー G_{int} を極大化させることである。よって、式(4)からピールエネルギー G_p を大きく、曲げ変形エネルギー G_{bend} 、弾性変形エネルギー G_{el} および破断エネルギー G_f を小さく、さらに式(6)から内部歪エネルギー G_{in} を小さくすることが必要となる。このことから、柱状晶純Niめっきは密着性が高かったと考えられる。しかしながら、めっき膜のような脆性材料において、曲げ変形エネルギー G_{bend} 、弾性変形エネルギー G_{el} などは測定が難しく、方法の確立を含め、今後検討の余地がある。

以上のようにすべての因子においてエネルギー収支の観点で説明できるまでに至っていない。しかし、今回明確になったのは、密着性向上において、膜の強度が非常に重要な因子であると考えられることから内部歪エネルギー（内部応力）の低減による基板／膜界面の空隙発生の抑制のみならず膜の強度の向上による基板／膜界面近傍の強靱性化により、密着性を向上できるという方向性を見いだすことができた。

5. 結 言

平滑アルミナ基板と無電解純Niめっき膜の密着性の向上を目指し、密着性と内部応力測定における単位をエネルギー(J/m²)に統一することで理想的な付着エネルギーの導出を試み、基板／膜界面に作用するエネルギー収支の観点から、密着性と内部応力との関係を検討した。その結果を以下に示す。

- (1) 柱状晶純Niめっきはピールエネルギー G_p が最も高く（膜厚0.2 μm以上）、ナノ結晶純Niめっきと比べて、膜厚0.34 μmでは約12倍向上し、平滑アルミナ基板との高い密着性が得られた。
- (2) 理想的な付着エネルギーである界面付着エネルギー G_{ad} はピールエネルギー G_p と内部歪エネルギー G_{in} の和にはならず、さらに、曲げ変形エネルギー G_{bend} 、弾性変形エネルギー

G_{el} 、破断エネルギー G_f などが影響する次式で表される。

$$G_{\text{ad}} = G_p - G_{\text{bend}} - G_{\text{el}} - G_f + G_{\text{in}}$$

- (3) 柱状晶純Niめっきがナノ結晶純Niめっきと比べて高い密着性が得られた理由として、内部歪エネルギー（内部応力）の極小化による基板／膜界面の空隙発生の抑制および弾性変形エネルギー G_{el} 、破断エネルギー G_f の極小化による基板／膜界面近傍の強靱性化によるものである。

(2008.8.11-受理)

文 献

- 1) J. W. Severin, R. Hokke, D. W. H. Van and G. Dewith: "The Influence of Thermal Treatments on the Adhesion of Electrolessly Deposited Ni (P) Layers on Alumina Ceramic", J. Electrochem. Soc., Vol. **141**, No. 3, pp. 816-824, 1994
- 2) 本間英夫, 水島信也: "セラミックス上の無電解ニッケルめっき", 金属表面技術, Vol. **33**, No. 8, pp. 380-384, 1982
- 3) H. Honma and K. Kanemitsu, "Electroless Nickel Plating on Alumina Ceramics", Plating and Surface Finishing, Vol. **74**, No. 9, pp. 62-67, 1987
- 4) 逢坂哲弥, 中島英治, 田宮幸広, 小岩一郎: "アルミナセラミックス基板の無電解めっき皮膜によるメタライゼーション", 表面技術, Vol. **40**, No. 4, pp. 573-578, 1989
- 5) 逢坂哲弥, 田宮幸広, 内藤和久, 阪口 香: "アルミナセラミックスの無電解めっき皮膜によるメタライゼーション", 表面技術, Vol. **40**, No. 7, pp. 835-839, 1989
- 6) 渡辺 徹: "無電解めっきの初期過程と構造", 表面技術, Vol. **41**, No. 4, pp. 349-354, 1990
- 7) 吉識 肇, 橋本和仁, 藤嶋 昭: "酸化亜鉛薄膜を中間層に用いる新無電解めっき法", 表面技術, Vol. **45**, No. 5, pp. 498-502, 1994
- 8) N. Fukumuro, M. Yamazaki, K. Ito, H. Ishihara, S. Kakunai, S. Yae and H. Matsuda: "In-situ Measurement of Internal Stress in Electrolessly Deposited Copper Film by Television Holographic Interferometry", Electrochemical and Solid State Letters, Vol. **10**, No. 6, pp. 14-15, 2007
- 9) 米谷 茂: "電着による残留応力", 表面技術, Vol. **37**, No. 9, pp. 449-454, 1986
- 10) 馬来国弼: "薄膜の内部応力の推定法と発生原因", 応用物理, Vol. **57**, No. 12, pp. 1856-1867, 1988
- 11) 平松 実, 日野 実, 小見 崇: "膜の付着性, 密着性湿式成膜における密着性確保の指針と実際", 表面技術, Vol. **48**, No. 7, pp. 687-691, 1997
- 12) 生地文也: "気相膜の応力測定", 表面技術, Vol. **51**, No. 4, pp. 375-379, 2000
- 13) H. K. Pulker and A. J. Perry: "ADHESION", Surface Technology, Vol. **14**, pp. 25-39, 1981

- 14) 八重真治, 伊藤 潔, 山岸憲史, 松田 均: “ヒドラジン還元剤とする無電解Niめっき膜の光沢性の向上”, 表面技術, Vol. **51**, No. 1, pp. 99–100, 2000
- 15) 八重真治, 中野久継, 伊藤 潔, 山岸憲史, 松田 均: “ヒドラジン還元剤とする無電解Niめっき膜の光沢性と結晶配向性”, 表面技術, Vol. **51**, No. 10, pp. 1035–1036, 2000
- 16) 八重真治, 濱田隆弘, 伊藤 潔, 福室直樹, 松田 均: “ヒドラジン還元剤とする無電解ニッケルめっきの浴組成の単純化”, 表面技術, Vol. **55**, No. 1, pp. 89–90, 2004
- 17) K. Ito, S. Yae, T. Hamada, H. Nakano and N. Fukumuro: “Autocatalytic Deposition of Pure Nickel Films Having Bright Surfaces and High Electrical Conductivity”, Electrochemistry, Vol. **73**, No. 2, pp. 123–127, 2005
- 18) S. Yae, K. Ito, T. Hamada, N. Fukumuro and H. Matsuda: “Electroless Deposition of Pure Nickel Films from Simple Solution Consisting of Nickel Acetate and Hydrazine”, Plating and Surface Finishing, Vol. **92**, No. 4, pp. 58–62, 2005
- 19) 伊藤 潔, 福室直樹, 八重真治, 松田 均: “ヒドラジン還元剤とする無電解純ニッケルめっき膜の微細構造と電気伝導性”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **8**, No. 3, pp. 233–236, 2005
- 20) 伊藤 潔, 福室直樹, 八重真治, 松田 均: “Sn–Ag–Cu鉛フリーはんだとの接合信頼性に優れた無電解純Niめっき”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **9**, No. 1, pp. 52–56, 2006
- 21) JIS Z 1522
- 22) J. W. Severin, R. Hokke and G. de With: “Adhesion of Electrolessly Deposited Ni (P) Layers on Alumina Ceramic I Mechanical Properties”, J. Appl. Phys., Vol. **75**, No. 7, pp. 3402–3413, 1994
- 23) G. G. Stoney: “The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis”, Proc. Roy. Soc. London, Series A, Vol. **82**, No. 553, pp. 172–175, 1909
- 24) S.-Y. Chang, T.-K. Chang and Y.-S. Lee: “Nanoindenting Mechanical Responses and Interfacial Adhesion Strength of Electrochemically Deposited Copper Film”, Journal of The Electrochem. Society, Vol. **152**, No. 10, pp. 657–663, 2005
- 25) G. E. Dieter: “Mechanical Metallurgy”, McGRAW-HILL KOGA KUSHI, LTD., 1961
- 26) 岩村栄治: “薄膜の密着性改善”, 表面技術, Vol. **58**, No. 5, pp. 260–266, 2007