テレビジョン・ホログラフィ干渉法を用いた
電解めっき膜の内部応力のその場測定*格内 敏^{*1}, 高木 将裕^{*2}, 福室 直樹^{*3}
八重 真治^{*3}, 松田 均^{*3}*In-situ* Measurement of Internal Stress in Electro Deposits
by Television Holographic InterferometrySatoshi KAKUNAI^{*4}, Masahiro TAKAKI, Naoki FUKUMURO,
Shinji YAE and Hitoshi MATSUDA^{*4} Department of Mechanical and System Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo,
2167 Shosha, Himeji-shi, Hyogo, 671-2201 Japan

Electro deposition technology has been utilized widely in various industries. However, the internal stress generated in the plated film during deposition often results in peeling and crack of the thin film. The investigation of generation mechanism of the internal stress is indispensable for improving the plating film. Measurements of internal stress are required during the early stages of film growth. In this study, TV holographic interferometry, which can capture holographic images at TV frame rates, was used to sensitively measure with the accuracy of $\lambda/2$ the deflection of the cantilever beam during the deposition on the substrate. Internal stress is calculated *in-situ* by substituting the deformation data in Stoney's equation. In this experiment, to examine the influence of the substrate on internal stress of electroplating, the epitaxial growth of plating was compared with the plating growth on an amorphous substrate. Next, internal stress was measured in various plating (Zn, Cu and Ni) without the additive. The generation mechanism of the internal stress was considered by the surface morphology (SEM) and the cross-sectional (TEM) observation of the plating film. The main results are as follows. 1) Internal stress during the early stage of film growth changes greatly on the surface of amorphous substrate compared with the epitaxial growth. But, the difference of both becomes small as the film grows up. 2) In general, internal stress rapidly changes in the initial stage of film growth, and changes gradually afterwards. 3) The compression stress is generated in Zn plating, the tensile stress is generated in Ni plating and in Cu plating, a tensile stress is generated in the initial stage of film growth, which immediately changes to compressive stress.

Key Words: Experimental Stress Analysis, Television Holography, *In-situ* Measurement, Electro Deposits, Stoney, Internal Stress, Cantilever Beam, Zn Plating, Cu Plating, Ni Plating

1. 緒言

電解めっき技術は航空産業, エレクトロニクス産業, 貴金属製品, 雑貨など様々な分野で使われている. 一般には亜鉛(Zn), 銅(Cu), ニッケル(Ni), クロム(Cr)のめっき膜が知られており, 各めっき膜の特性を活かして用いられている^{(1)~(3)}. しかし, めっき膜生成中に生じる内部応力により, 膜のはく離やひび割れなどの欠陥, 密着性低下といった問題が起こる. 良質なめっき膜生成のために内部応力の制御方法が求められ, 多くの研究がなされてきたが⁽⁴⁾⁽⁵⁾, 内部応力の発生メカニズムについての充分な解明はなされていない. 一方, は

りのたわみ測定により薄膜の内部応力を算出する方法には, 静電容量型のギャップセンサー⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 光てこ⁽⁸⁾, 干渉計⁽⁹⁾などを用いて測定が行われてきた. しかし, 前者の2つはたわみのポイント測定で, 何かの原因ではりがねじれると誤差を含む. また, 後者の方法ではめっき浴中の基板のたわみを, その場で連続的に検出するには適さない.

著者らは, これまでに無電解めっき浴を使った基礎的な実験によって, めっき膜生成中の内部応力の挙動を調べてきた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. 実験にはテレビジョン(TV)ホログラフィ干渉法⁽¹²⁾を用いて, めっき膜生成時の片持ちはりのたわみを非接触かつ高精度に測定して, めっき膜の内部応力を評価した. 本手法では, めっき膜生成直後からのめっき浴中のはりの変形挙動について, 変形方向を判別しながら連続的に測定が可能である. また干渉縞パターンを用いた全視野測定法のため, 想定外の干渉縞パターンを持つ実験データについては, 確実

* 原稿受付 2009年6月26日.

^{*1} 正員, 兵庫県立大学大学院工学研究科(〒671-2201 姫路市書写2176).^{*2} 正員, 川崎重工業(株)(〒650-8670 神戸市中央区東川崎町3-1-1).^{*3} 兵庫県立大学大学院工学研究科(〒671-2201 姫路市書写2167).

E-mail: kakunai@eng.u-hyogo.ac.jp

に除外でき、その原因についての考察も可能である。本報告では電解めっき膜の初期内部応力の発生挙動について、TV ホログラフィによる測定とめっき膜の表面・断面の詳細な観察を通して考察を試みた。実験では、はじめに基板表面の方向性が成膜中の内部応力に与える影響を調べた。前処理としてアモルファス膜(無電解Ni-Pめっき膜)を施した銅基板と、そのままの基板を準備し、それぞれについてZn電解めっき膜を生成して内部応力を測定した。その結果、アモルファス膜と素地の基板では、前者の方が初期内部応力に大きな変化が見られた。しかし、膜厚が大きくなるにしたがい、両者は同じような内部応力の値に近づいた。次にアモルファス層を持つ銅基板について、Zn, NiおよびCuの電解めっき膜における内部応力の変化と、走査型電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM)によるめっき膜の表面と断面観察から、内部応力の発生メカニズムについて考察した。

2 実験方法

2.1 テレビジョン・ホログラフィ干渉法

TV ホログラフィ干渉法では、簡単な光学系と CCD カメラおよびコンピュータの構成によって、物体の変形パターンをTV レートで取得することができる。片持ちはりの片面にめっき膜が生成されると、その内部応力によって基板がわずかにたわむ。たわみ量はTV ホログラフィ干渉法によって精度良く、また変形方向を判別して、連続的にその場測定されて自由端のたわみ量が測定される。このたわみ量を基に、Stoney等の式⁽¹³⁾~⁽¹⁵⁾から成膜中の内部応力を算出する。

実験装置の概略を図1に示す。Ar⁺レーザ光源から照射されたレーザ光は、ビーム・スプリッタで物体光と参照光に分けられ、参照光はCCDカメラ前のハーフミラーによってカメラに入射する。一方、物体照明光は物体の変形方向を判別するために圧電素子(PZT; Piezoelectric transducer)に取付けられたミラーを介して、めっき浴中の片持ちはりを照明する。片持ちはりで反射した物体の変形(位相)情報であるスペックルパターンは、ビーム・スプリッタを通して参照光と共にCCDカメラに記録される。なお、はりのたわみによるスペックルパターンの変化は、一定の時間間隔ごとにコンピュータに蓄積した。その後、任意のフレーム間隔で2つのスペックルパターンを取り出し、その差を計算してホログラフィ干渉縞を得る。干渉縞は使用光源の波長オーダの精度で、その変形パターンを表す。

図2に物体の変形と干渉縞の関係を示す。なお、図中の物体面は後述の片持ちはりのコーティング面に相

当する。物体上の1点pがp'に変位し、その変位ベクトルを d とする。p点を照明するレーザ光の方向を示す単位ベクトルを S_i 、p点を観察する方向を示す単位ベクトルを S_o 。使用光源の波長を λ とすると、p点の変位による光路長差はベクトル $(S_o - S_i)$ と変位ベクトル d との内積で与えられる。すなわち、変位による光路長差は図2の照明方向と観察方向を2等分するベクトル M への d の正射影 d' に等しい。したがって、変位による位相変化 ϕ は次式となる。

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \cdot (S_i - S_o) \quad (1)$$

位相変化 ϕ が 2π ごとに明るい干渉縞が現れるので、干渉縞の次数を数えることにより ϕ が求まる。 S_i , S_o は光学系で決まるので、変位ベクトル d が決定できる。本実験光学系では、片持ちはりの法線方向に対する面外成分は、1縞あたり約 $0.3\mu\text{m}$ の変位量を表す。

2.2 変形方向の判別 めっき膜の内部応力が圧縮または引張によって、片持ちはりの変形方向が異なる。本実験では片持ちはりの変形方向を判別するため

Fig.1 Optical apparatus for TV holographic interferometry

Fig.2 Geometry for calculating the optical path length due to displacement vector d

に変形パターンの記録と同時に、PZTによりミラーに正負の方向に既知量の微小変化を与え、その光路長を変化させて記録した。図3にPZT+ミラーによる物体照射光の光路長の変化方法を示す。PZTの動作はカメラの撮影と連動してプログラムにより制御する。はじめ0位置で撮影し、その後30m秒後に+位置、-位置にそれぞれ既知量だけ動かして撮影する。この一連の撮影を1セットとしており、0位置での撮影から1秒後に次の撮影の1セットが始まる。これを繰り返し取得していくことで、測定と同時に変形方向の判別も可能にした。いま、0位置と+位置の光路差を L_1 、0位置と-位置の光路差を L_2 、レーザ光の波長を λ とすると、 L_1 、 L_2 が共に $n\lambda/2$ (n は整数)を満たすときは、光路長は変わるが位相が揃うので干渉縞に変化が見られない。そこで、ミラーに取り付けたPZTを±の方向にそれぞれ異なる量だけ微小移動させ、光路長を $\lambda/2$ 以下で式(2)のように変化させる。

$$L_1 = \frac{n\lambda}{2} + a \quad (0 < a < \lambda/2) \quad (2)$$

$$L_2 = \frac{n\lambda}{2} + b \quad (0 < b < \lambda/2)$$

式中の a 、 b ($a \neq b$)はミラー移動による光路長変化を示す。このとき図4(a),(b)に示すように、片持ちはりの引張、圧縮方向の変位に対する干渉縞が、それぞれ逆方向に僅かに移動するため、これよりはりの変位方向の判断をおこなう。

2・3 電解めっきと内部応力の算出方法 実験に用いた片持ちはりは純銅製 (Specialty testing & development Co, INC.) で、長さ 75mm、幅 5mm、厚さ 0.05mm の薄片からなり、片面にはめっき膜が生成されないようにコーティングが施されている。スペックルパターンはコーティング面で記録した。電解めっきは図1のめっき浴槽を拡大して示す図5においておこなった。陽極にはチタンを白金でコーティングした不溶性の網目状基板を、陰極には銅基板を設置した。電流値は 50mA とし、実験室の温度は常時 25°C に保った。

めっき膜による片持ちはりの長手方向に生じる内部応力(σ)は、片持ちはりのたわみ(δ)から以下の Stoney 等の式^{(13)~(15)}より算出した。

$$\sigma = \frac{ET^2\delta}{3L^2D(1-\nu)} \quad (3)$$

ここで、 $E=107.9\text{GPa}$: 基板の弾性係数、 $T=0.05\text{mm}$: 基板厚さ、 δ : 自由端のたわみ量、 $L=75\text{mm}$: 基板長さ、 D : 膜厚、 $\nu=0.35$: ポアソン比である。膜厚 D の測定は、めっき付着による基板の質量変化を精密科学天秤

(分解能 0.01mg)で量り、基板の面積とめっき膜密度(理論値 $\text{Zn:}7.20\text{g/cm}^3$, $\text{Cu:}8.96\text{g/cm}^3$, $\text{Ni:}7.90\text{g/cm}^3$)の積で除して算出した。また、電解めっき法はファラデーの法則に従うことから、質量は通電時間と共に比例的に増加するものとした。

Fig.3 Distinction of displacement (stress) direction using optical path change by PZT

Fig.4 Relation between distinction of stress direction and movement of interferometric fringes

Fig.5 Electroplating bath

Table 1 Components of Ni-P plating bath

Components	Mol concentration (mol/L)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.10
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.30
$(\text{CH}_3\text{COONa})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.10
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	0.10
$\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01

Table 2 Components of various plating baths

Cu		Zn		Ni	
3.0		3.0		4.0	
CuSO_4	0.2mol/L	ZnSO_4	0.2mol/L	NiSO_4	0.2mol/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.2mol/L	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.2mol/L	H_3BO_3	0.2mol/L

Fig.6 Procedure for making successive fringe patterns

3. めっき基板表面の内部応力への影響

3・1 基板表面の前処理と実験条件 基板に直接めっき膜を生成した場合、めっき膜は基板の結晶格子に沿って成長（エピタキシャル成長）する。本研究では、はじめにエピタキシャル成長の内部応力への影響について調べた。実験では銅基板の素地と、基板表面に表1の無電解Ni-Pめっき浴により厚さ約 $0.2\mu\text{m}$ のアモルファス膜を施してエピタキシャル成長を無くした基板を準備した。なお、アモルファス膜生成による残留応力を調べるため、膜の生成後と、約1時間経過後の状態について、ホログラフィ干渉法により変形を調べたところ、変形による干渉縞は生じなかった。したがって、本実験では前処理が基板に及ぼす残留応力の影響は無視できるものと考えた。

そこで、表2のZnめっき浴について、基板表面が内部応力に及ぼす影響を調べた。なお、添加剤は内部応力に影響を及ぼしやすいことから、めっき浴から取

り除いて単純な組成とした。

3・2 実験結果と考察 図6はめっき膜生成中の基板の動きを1秒間隔で連続して記録したスペckルパターン画像（1, 2, 3, ...）と、それらの減算処理画像（0-1, 0-2, 0-3, ..., 1-2, 1-3, ..., 2-3, ...）である。本実験では、記録したフレームについて時間間隔を種々に変えて減算処理をしてホログラフィ干渉縞を作成し、その中で縞解析に適する縞密度の干渉縞を選んで用いることができる。図6の実験では、4秒間隔（0-4, 1-5, ...）以上になってくると、2つの処理画像間での変形量が多くなってきて干渉縞が密になる。その結果、明暗の間隔がカメラの分解能に近づくと、縞の判断が困難となり解析できない。図6の0,1,~3のスペckルパターン画像には、光学素子等による回折ノイズが多く見られるが、二つの画像の差を取ると、ノイズ成分は減少されて変形を表す干渉縞のみが鮮明に現れる。また、本実験のようにめっき基板の全視野

測定を実施することにより、今回の得られた干渉縞がいずれも平行であることから、実験における試料の取り付け不備やめっき浴の流れ等の基板たわみへの影響がほとんど現れていないことも推察できる。

内部応力の算出には、干渉縞に1縞当たりの変位量 $0.3\mu\text{m}$ を掛けて、自由端のたわみ量を算出する。なお、実験はそれぞれの条件で5回実施した結果、同じような傾向を示したので、代表的な結果について述べた。図7にZnめっきにおける片持ちばりのたわみ量と膜厚の関係を示す。図中の実線は前処理無しの銅基板にめっき膜を生成した場合で、破線は前処理によるアモルファス状態の表面にめっき膜を生成した場合である。どちらも単調に圧縮方向に変形しているが、アモルファス層を有する方は、初期の変化量が大きい。しかし、膜厚が大きくなると両者のたわみ量は同じ程度になった。図7の結果を式(3)に代入して算出した内部応力を図8に示す。めっき生成初期において、どちらも大きな圧縮応力が発生する。特にアモルファス層の場合は、その変化が急激である。その後は両者とも応力が緩和する方向に戻るが、膜厚約 $1.5\mu\text{m}$ でほぼ同じ値になった。図9(1),(2)に表面のX線回折とSEMの観察結果を示す。図9(1)の(a)の前処理なしでは結晶面がランダムに配向しているのに対し、(b)のアモルファス面の場合は結晶が(002)面に優位に配向した。このことは、図9(2)のSEM写真において、(a)の前処理なしでは銅基板の結晶粒界(図中の白線)によってめっき膜の配向が変化するが、アモルファス面では全面に六角形の結晶面が見られることからわかる。したがって、図8のめっき生成初期の圧縮応力の変化量の差は、めっき膜の配向に影響されていることが推察できる。

4. 各種めっき膜と内部応力の挙動

市場で一般に幅広く使われ、めっき生成が容易なCu, Zn, Niの各種めっき浴について、めっき膜生成中の内部応力挙動の測定と、そのときの表面・断面の観察をおこなった。なお、めっき基板には素地の影響を無くすために、銅基板にNi-Pの無電解めっきによる前処理を施してアモルファス面とした。各めっき浴の組成は前述の表2に示す。上段からめっき膜の種類、pH、金属塩、pH緩衝剤を示す。pHは浴がもっとも安定するときの値で、金属塩は全て硫化物で統一した。

実験ではめっき浴について、浴中に置いた銅基板のスペックルパターンの変化を1秒間隔で記録した。図10(図8のアモルファス面の部分)にZnめっき膜の内部応力の算出結果を示す。また図中の各膜厚(a), (b), (c)でのSEMによる表面観察の結果を図11に示す。図

Fig.7 Relation between deformation and film thickness for Zn plating

Fig.8 Relation between internal stress and film thickness for Zn plating

(1) X-ray diffraction pattern

(2) SEM images

Fig.9 X-ray diffraction pattern and SEM images for Zn plating

- (a) Epitaxial growth of plating on Cu substrate
- (b) Zn plating on amorphous substrate

10 のめっき初期の急激な圧縮方向への応力変化(a)では, 図 11 より結晶粒子が全面に析出している. 一方, 応力がゆっくりと回復している膜厚(b), (c)では, 粒子一つ一つの径が大きく成長している. したがって, Zn めっきでは膜の生成開始から基板全面に結晶粒子が析出し, これらの結晶粒界において粒子同士が押し合うことで圧縮応力が発生すると思われる.

Cu めっきの内部応力の測定結果を図 12 に, また図 12 の各膜厚(a), (b), (c)の SEM による表面観察の結果を図 13 に示す. めっき初期では内部応力が比較的ゆっくりと引張り方向に変化して最大値となり, その後は圧縮方向に変化し, 再び最大値をとると再び引張り方向に変化した. 膜厚(a), (b)では粒子は基板上でまばらに合体・成長している様子がわかる. 膜厚(c)では, ほぼ基板全面に粒子膜が密集し, 結晶粒界を形成した. Cu めっきの場合, はじめに粒子同士の合体により応力が発生し, その後, 成長した粒子が結晶粒界を形成し, 結晶粒界において粒子同士が押し合うことで圧縮応力に変化すると思われる.

Ni めっきの内部応力を図 14 に示し, TEM による断面観察の結果を図 15 に示す. 断面図より Ni めっき浴では粒径約 200nm 程度の微細な粒子が膜厚方向に密集して析出していることがわかる. Ni めっきでは粒子が析出後, 直ぐに結晶化して体積収縮が起こり, 引張応力が発生すると思われる.

5. 結 言

本研究では, 電解めっき浴として一般に使用されている Zn, Cu, Ni めっきについて, 浴を単純化して, 成膜中の内部応力の挙動について TV ホログラフィ干渉法を用いて調べた. なお, はじめに基板表面の影響について考察し, 次に各種めっき浴の内部応力の挙動について, そのときのめっき表面・断面観察を通して考察した. 以下に本研究から得られた知見を示す.

- (1) 内部応力はめっき生成のごく初期に急激に変化し, その後は緩やかに変化する.
- (2) めっきの生成初期の内部応力は, 基板表面がアモルファス面の場合, 素地基板に比べて大きく急激に変化するが, 膜厚が大きくなると両者の差は小さくなる.
- (3) Zn めっきの内部応力の発生は, 結晶粒子一つ一つの成長によって起こる.
- (4) Cu めっきの内部応力の発生は, めっき生成初期では結晶粒子同士の合体・吸収が支配的であり, 連続膜になると結晶粒界における結晶同士の押し合いが支配的に作用する.

Fig.10 Relation between internal stress and film thickness for Cu plating

Fig.11 SEM images for Zn in Fig.8

Fig.12 Relation between internal stress and film thickness for Cu plating

Fig.13 SEM images of Cu plating on the substrate

Fig.14 Relation internal stress and film thickness for Ni plating

Fig.15 Cross-sectional TEM image of Ni plating on amorphous substrate

- (5) Ni めっきの内部応力の発生は、めっき粒子の結晶化が支配的に作用する。

なお、内部応力の挙動要因としては、金属塩、添加剤により水素、硫黄、炭素が発生し、これらが複雑に絡み合って膜成長に影響することが考えられる。したがって、めっき内部応力のメカニズムを考える上においては、さらなる微量元素の影響について調べる事が重要となる。

参考文献

- (1) The Surface Finishing Society of Japan, *Surface finishing engineering*, (2005), p.1, Nikkan Kogyo Shimbun Ltd (in Japanese).
- (2) Tanaka.K., Internal Stress in Surface Treated Layers, (1992),p.624, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, (in Japanese), Hyomen Gijutsu.
- (3) Galvanization Society, *The next generation plating technology*, (2004), P.1., Nikkan Kogyo Shimbun Ltd, (in Japanese)
- (4) Koch.P., The Intrinsic Stress of Polycrystalline and Epitaxial Thin Metal Films, *J.Phys, Condens Matter*, Vol.6, (1994), pp.9519-9550.
- (5) Ahmed.S., Ahmed.T.T., O'Grady.M., Nakahara.S., and Buckley.D.N., Stress and Microstructure in Electrodeposited Copper Nanofilms by Substrate Curvature and In-site Electrochemical AFM Measurements, *ECS Transactions*, Vol.11, No.24, (2008), pp.1-12.
- (6) Klokholm.E., An Apparatus for Measuring Stress in Thin Films, *The Review of Scientific Instruments*, Vol.40, No.8, (1969), pp.054-1056.
- (7) Horikoshi.H., and Tamura.N., Internal Stress and Electrical Resistivity of Evaporated Antimony Films, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.2, No.6, (1963), pp.328-336.
- (8) Maser.J.R., Buhl.R. and Pulker,H.K., Mechanical Stresses in Dielectric Films Measured with a New Optical Monitoring Devices, *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Int. Conf. Solid Surfaces Vienna*, (1977), pp.1761-1765.
- (9) Ennos.A.E.: Stress Developed in Optical Film Coatings, *Appl. Opt.*, Vol.5, No1, (1996), pp.51-61.
- (10) Kakunai.S., Hayashihara.H., In-situ Measurement of Internal Stress in Electroless Plating by Television Holographic Interferometry, *Applied Mechanics and Materials Vols.3-4*, (August 2005), pp.65-70.
- (11) Fukumuro.N., Yamazaki.M., Ito.K., Ishihara.H., Kakunai.S., Yae.S., and Matsuda.H., In site Measurement of Internal Stress in Electroless Deposited Copper Film by Television Holographic Interferometry, *Electrochem, Solid-State Lett.*, Vol.10, (2007), pp.14-15.
- (12) Davis.J.C. and Buckberry.C.H., *Optical Methods in Engineering Metrogy*, edited by Williams.D.C., (1993), p.275, CHAPMAN & HALL
- (13) Stoney.G.G., The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolisis, *Proc.Roy.Soc.*, A82, (1909), pp.172-175.
- (14) Brenner.A., and Senderoff.S., Calculation of stress in electrodeposites from the curvature of a plated strip, *J.Research National bureau of Stenderds*, Vol.42,(1949), pp.1065-123.
- (15) N.N.Davidson.N.N., Measurement of Residual Stress in Electrolytic Deposits, *Sov. Phys. Solid State Vol.2*, (1961), pp.2595-2598.