

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 2 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560025

研究課題名（和文）動的スケーリング理論を用いた電気めっき薄膜の内部応力形成機構に関する研究

研究課題名（英文）A study on the formation mechanism of internal stress in electrodeposition within the framework of dynamic scaling theory

研究代表者

斉藤 正敏（MASATOSHI SAITOU）

琉球大学 工学部・教授

研究者番号：00284951

研究成果の概要（和文）：相転移を記述する動的スケーリング理論の枠組みでパルス電析及び電析に用いる添加物の効果を内部応力について統一的に記述するのが課題である。パルス電析において電流を流さない時間の作用について内部応力は、薄膜表面上の原子運動の緩和過程として記述できること、添加物が薄膜成長を阻害する作用をする **quenched noise** として扱うとスケーリングパラメーターが添加物濃度に依存すること、濃度依存しない及び依存する応力項から記述できることを明らかにした。更にその場観察による内部応力測定により、応力が生じない潜伏期間の後、振動しながら一定値近づく振る舞いを見いだされた。

研究成果の概要（英文）：In the framework of dynamic scaling theory, the internal stress deposited by a pulse current technique is found to be described by the relaxation in which process adatoms on the film surface move to reduce the grain boundary energy. In addition, using a concept of the quenched noise that acts as obstacles that impede the movement of the adatom, the order parameter becomes dependent on the content of additives and the internal stress is found to comprise two terms, one dependent on the additive content and the other independent of the additive content. In-situ observation of the time-dependent internal stress reveals the presence of incubation time in which no internal stress occurs and the oscillatory behavior of the internal stress that approaches a fixed value.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面海面物性

キーワード：内部応力、電析薄膜、動的スケーリング

1. 研究開始当初の背景

電気めっき薄膜における内部応力の研究は、主に定電圧（定電流）下で主要なパラメータ

一との関係を明らかにするために電気化学的手法を用いてなされてきた。しかし、これまでの研究は、例えば、電流密度と内部応力

との関係すら、矛盾する実験結果が報告され、統一的な結論及び記述ができていない。

一方、動的スケーリング理論は、これまで2次の相転移を扱う理論として発展してきたが、最近になり電気めっきのような一次の相転移についても有効であり、スケーリング係数により記述できることが判明してきた。

こうした研究から単に表面粗さだけでなく、相関長さ \square （動的スケーリング理論において揺らぎが減衰する距離）と結晶粒径 d との関係が $\square \sim d$ となるならば、内部応力にも動的スケーリング理論が適用でき、薄膜成長機構を繰り込んで内部応力を統一的に記述できるのではないかと考えるに至った。

本研究は、内部応力に関して

- (1) 電気めっきのもう一つの代表的方法であるパルス電流を用いためっき薄膜について、パラメーターである電流 on 時間、電流 off 時間、電流パルスの大きさについてべき乗則とその指数を決定し、結晶粒径、膜厚、クロスオーバー厚さの存在と内部応力の関係を明らかにする、
- (2) これまで統一的な結果が得られていない電導塩、緩衝剤、光沢剤と内部応力について、動的スケーリング理論に従えば、それら添加剤は、べき乗の指数にずれを起こすノイズとして理解されることから、そのずれの効果を求め、またそのずれを起こす物理的理由をX線回折、共焦点レーザー顕微鏡、EPMA測定により明らかにすること及び膜の剥離を防ぐ方法を提案する、
- (3) (1), (2)は、ニッケルめっき薄膜についての知見であるが、この研究の汎用性を示すために産業上重要な金めっき薄膜について指数を求め、膜の剥離を防ぐ内部応力低減の方法を提案する、

2. 研究の目的

電気めっき薄膜の内部応力に関して、相転移（めっき薄膜成長はその一例）を統一的に扱うことができる動的スケーリング理論を適用し、内部応力の発生機構、内部応力と薄膜成長機構の関係、内部応力と電気めっきの主要な実験パラメーターとの関係を統一的に記述しようとするのが本研究の目的である。内部応力の計測にはベントストリップ法、スケーリング指数や結晶粒径の決定には AFM と共焦点レーザー顕微鏡、結晶粒の成長方位の決定にはX線回折を用いる。尚、めっき材料としては、ニッケルを用いて内部応力の動的スケーリング性の探求を行い、次に電子部品に多用される金めっきに応用する。

3. 研究の方法

内部応力測定に用いるベントストリップ法は、ベリリウム銅試験片にめっき薄膜を成長させ、変位とめっき薄膜の厚さから内部応力を計測する方法である。他の方法に比較して、再現性や精度の点で優れているため (B. Stein, AESF Electroforming Symp. March 27-29 (1996))、本研究では、ベントストリップ法用の試験片を用いるこの方法を用いる。また、ベントストリップ法は、変位の変化を、内部応力の時間変化（膜厚変化に対応）をカメラ等で記録することができる。

電導塩、緩衝剤、光沢剤の濃度を変えた電解液を準備して、それぞれについて、べき乗の指数を求める。それらの添加剤による指数の変化と現有設備であるX線回折、共焦点レーザー顕微鏡を用いて得られた優先結晶方位、結晶粒径と、それらべき乗の指数の変化から添加剤の効果の物理的裏づけを行う。また、このような添加剤の効果は、電析界面での電気化学反応と関係があり、内部応力のめっき時間に対する変化を本申請のコンピュータと CCD カメラを用いて記録及び解析を行う。

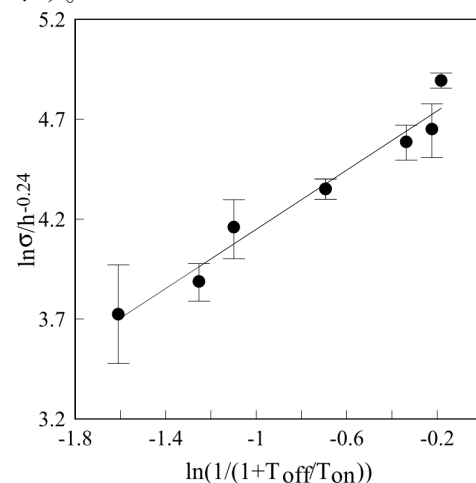
4. 研究成果

(1) パルス電析に関して

- ①優先成長方位と内部応力は無関係で、本実験での優先結晶成長方位は $\langle 200 \rangle$ である。
- ② T_{on} は結晶粒径に強く影響を及ぼし、結晶粒界応力緩和モデルから予測されたように、また動的スケーリング理論より支持された

$$\text{通り、} \sigma \sim \sigma_{DC} \left(1 + \frac{T_{off}}{T_{on}} \right)^{-0.74}$$

と記述される。 σ_{DC} は直流下での内部応力、 T_{on} 、 T_{off} は電流が流れる時間、電流が流れない時間である。下図は上式が成立することを示す。



- ③ T_{off} は結晶粒径に影響を及ぼさないが粒界

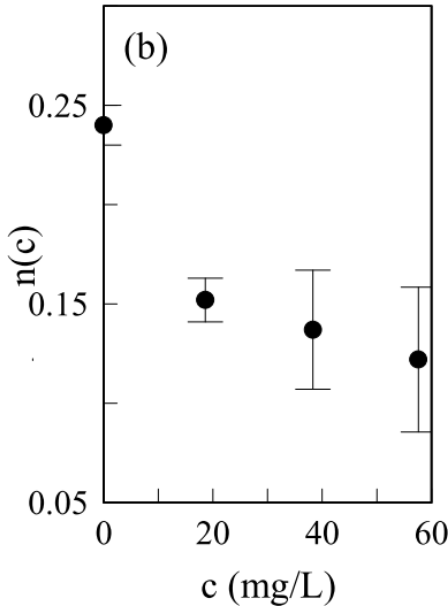
エネルギー緩和機構と関係がある。

(2) 添加物の効果について

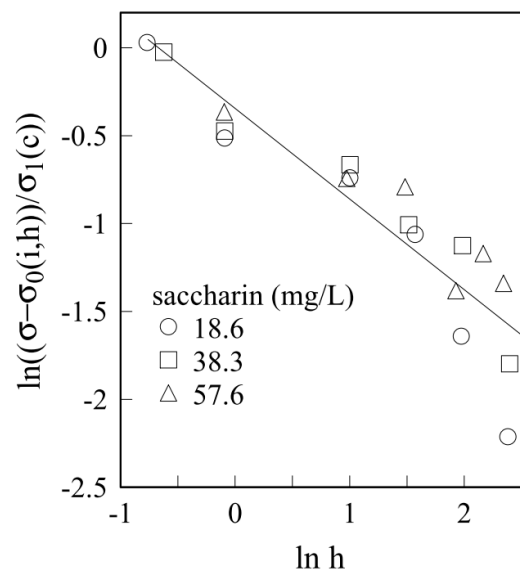
①添加物を quenched noise として捉えることができること示した。これにより、添加物の効果は、 n 、 $\sigma_1(c)$ 、 p により統一的に扱うことができることが判明した。

$$\sigma(i, h, c) = \sigma_0(i, h) + \sigma_1(c)h^{-p} \sim i^m h^{-n(c)}$$

下図はスケーリングパラメーター n がサッカリン濃度に依存していることを示している。

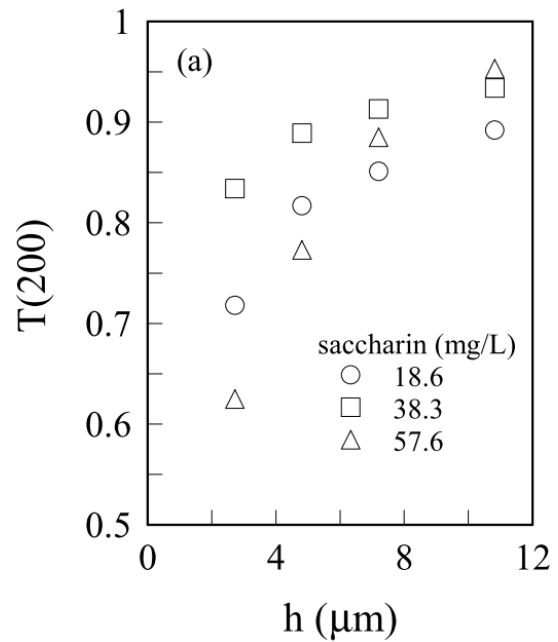


下図は、内部応力がサッカリン濃度に依存する項と依存しない項から成り立っていることを示している。

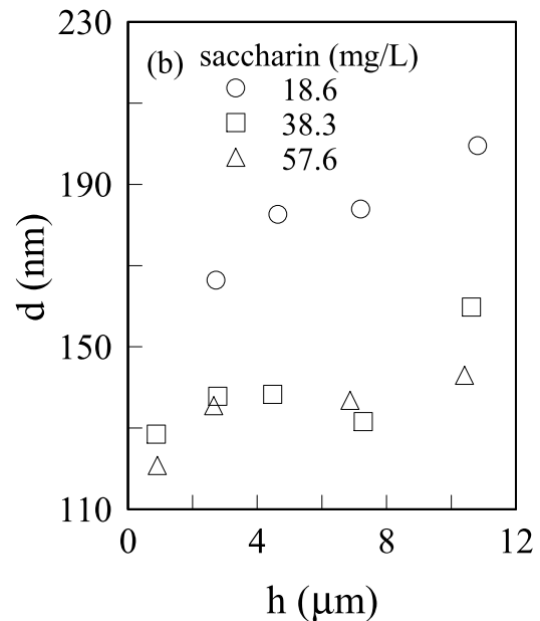


②添加物は優先成長方位に関与しないこと

下図は、(200) 面が優先成長方位であり、添加物濃度によりその方位は揺らいでいるが促進していないことを示している。



③添加物は結晶粒径を微細化すること
下図は添加物の増加と共に結晶粒子径が減少している。

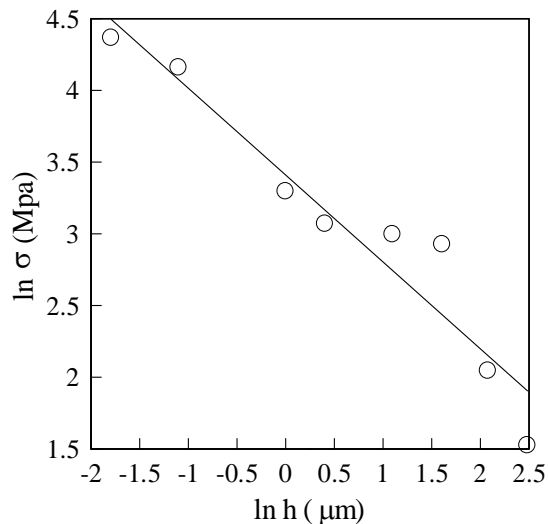


④優先成長方位は内部応力に影響しないことが判明した。

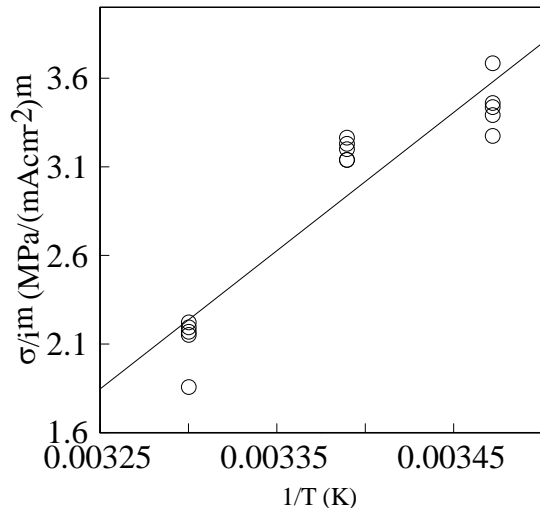
(3) 金薄膜による内部応力のスケーリング挙動

金薄膜の内部応力は、 $\sigma \sim h^{-n}$ の式を満たすことが明らかになった。

下図は $\sigma \sim h^{-n}$ を満たすことを示している。



活性化エネルギーの ΔG は 0.67eV/atom となり、金の空格子点の移動エネルギーの 0.71eV より少し小さい値になっている。下図の傾きが ΔG を与える。



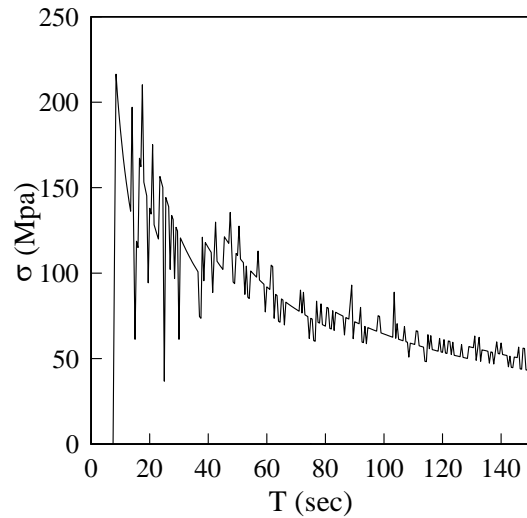
ここで、留意する点は、使用した溶液ジスルフィト金ナトリウム (AuNa306S2) 電解液には硫黄が含まれており、その濃度は EPMA の計測結果で平均値として 0.085wt\% 含まれている。この硫黄は混合物として、今回の金薄膜の内部応力の実験結果に少なからずとも影響を与え、実験の解析をより複雑にさせた要因でもある。

(4) 内部応力の in-situ 観察について

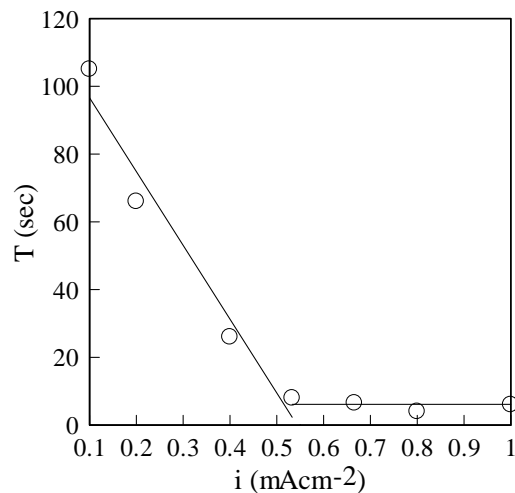
①電析初期において (a) 薄膜が形成されているにもかかわらず、内部応力が生じない潜伏時間が存在、(b) 内部応力は極大値を持つ、(c) 電析とともに内部応力値の振動が生じるという3つの領域を発見した。

下図は、直流電流をオン後8秒間、内部応力は発生していない潜伏時間が存在し、応力は振動していることを示している。又、初期の

最大応力は 200MPa 越えており、これが薄膜剥離の原因となる。



②潜伏時間、最大内部応力の実験結果から電流密度 $0.5\text{mAcm}^{-2} \sim 0.7\text{mAcm}^{-2}$ のところに、しきい値が存在していることが発見した。しきい値が存在していることから、そこで応力形成メカニズムの変化が起っていると考えられるが詳細については不明である。



以上の結果から

(1) 動的スケーリング理論の枠組みにおいて緩和機構、quenched noise の概念を用いて内部応力が統一的に記述できることが示された。

(2) X線解析を用いて、優先成長方位、結晶粒径と内部応力の関係が明らかとなった。

しかしながら、

①応力緩和機構、quenched noise として作用する adatom、添加物を直接観察できたわけではなく、これらは今後の課題である。

②また in-situ 観察からクロスオーバーの存在が明らかになったがこれを担う実体について不明であり、今後の課題として残された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

M. Saitou, Thermal roughening transition of a dissolved nickel surface, *J. Phys. D: Appl. Phys.*、査読有、Vo. 44、2011 455302-455306
Doi:10.1088/0022-3727/44/45/455302

[学会発表] (計3件)

- ① M. Machida, M. Saitou、Scaling Behavior of Internal Stress in Gold Thin Films, 63th meeting of International Electrochemical Society in Prague, CDROM, ise120137, 2012.
- ② T. Nishimura, M. Saitou、Internal Stress in Nickel Films Electrodeposited by a Pulse Current Technique, 63th meeting of International Electrochemical Society in Prague, CDROM, ise120134, 2012.
- ③ T. Oshiro, M. Saitou、Internal Stress Deviated from a Scaling Law Owing to an Additive Agent, 63th meeting of International Electrochemical Society in Prague, CDROM, ise120136, 2012.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斉藤 正敏 (MASATOSHI SAITOU)
琉球大学 工学部・教授
研究者番号：00284951

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：