

微小領域における金属材料の材料力学

— I . 電解めっきによる金属材料の材料組織解析 —

曾根正人*

1. はじめに

金属学は長い歴史のある学問であり、その材料特性の定量性や再現性、結晶組織制御において物理学や化学・応用数学といった科学的手法に裏付けられた完成度の高い学問体系を有している。金属材料は、化学プラント・自動車や飛行機を代表とする輸送機器更に日用品のエレクトロニクス分野といった我々の生活で欠くことができないものであり、その用途はさらに広がっている。現代のエレクトロニクスにおいては、半導体の配線に用いる金・アルミニウム・銅がマイクロメートルからナノメートル領域のサイズで成形・利用されており、最新の三次元化・多層化においては、錫や銅・ビスマスなどの材料が利用されている。医用材料としては、チタンやニッケル・様々な貴金属が利用されている。金属学の実用的な応用と金属材料の用途は広がり続けている。

著者は、この20年間に於いて電解めっきの電気化学的研究や材料評価技術の研究を続けてきた。電解めっき技術は、ダマシン法など半導体配線に用いられ、大企業でも利用されている例もあるが、多くの中小企業により支えられている。20年前のめっきに関して最先端の分野は、エレクトロニクスにおける半導体のナノメートルレベルの超微細配線であり、現在は、微小電気機械システム (Micro Electro Mechanical Systems: MEMS) あるいはマイクロマシンが注目されている。この分野で活躍するのは微小領域を制御する電解めっき技術である。MEMS は半導体技術から生まれた技術であり、リソグラフィ技術の一要素である。MEMS は加速度センサやジャイロ、プロジェクターなどに用いられており、スマートフォンで世界のどこに行っても迷わなくなったのは、まさに MEMS 技術のおかげである。それでは、電解め

っき技術は微細かつ高精度の造形を必要とする MEMS 製造に関して十分な完成度があるかと問われれば、電解めっきによって作製された金属材料は、金属学の分野では深く研究されて来なかったため、未だに不十分であると考えている。この入門講座では、微小領域における金属材料の材料評価技術と題して、めっき材料を通して金属材料の組織解析方法と材料評価技術について議論する。まず今回は、微小領域の金属材料をどのように組織解析するのかについて、現在の技術状況とともに議論し、どのような課題が残っているのかを講じてみようと思う。

1.1 金属材料の材料組織解析と機械的特性評価

金属材料の強度などの機械的特性は、結晶中の転位運動によって決められる⁽¹⁾。この転位の密度や移動をいかに制御するかが、金属材料の強度を決定する。一般的に金属の強化法として、粒界強化 (結晶粒微細化強化を含む)、固溶強化、分散強化を含む析出強化、加工強化が挙げられる。これらの強化には転位運動が関係している。粒界強化では、結晶粒界、双晶や集合組織が転位運動を抑制し、そのサイズに応じて強度を決定する。固溶強化は、異種元素と転位の相互作用による転位運動の抑制が起こり、その大きさは異種元素濃度により変化し、結晶格子の変化としても観測される。分散強化を含む析出強化においては、母相とは異なる結晶構造を有する析出物が転位を抑制することにより起こる。加工硬化は室温など比較的低温で塑性変形したとき、降伏後にひずみが大きくなるとともに変形応力が大きくなる現象であり、変形に伴う蓄積転位が後続の転位と相互作用を起こして転位運動を阻害することにより起こる。

したがって金属の物性制御を行う場合、結晶粒・双晶・集合組織そして副次相の析出制御を含めた結晶組織を制御する

* 東京工業大学科学技術創成研究院；教授 (〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259-R2-35)
 Mechanics of Metallic Materials in Micro-Scale — I . Metallographic Analysis of Metallic Materials of Electrodeposition—; Masato Sone (Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)
 Keywords: *electroplating, crystal grain, texture, X-ray diffraction, SEM*
 2020年3月12日受理 [doi:10.2320/materia.59.490]

ことが重要となる。集合組織制御を含めた金属材料の結晶組織に関しては非常に多くの総説が本誌で報告されているので、詳細に関してはそれらを確認していただきたい⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。問題は、金属材料の結晶組織をどのように解析するかである。そして、その解析した微小領域の材料評価をどのように行うかである。今回説明する金属材料、ニッケル電気めっきの結晶組織解析の議論は、金属材料を学ぶ研究者、特に初心者や異分野の研究者にとって、微小領域における金属材料の材料評価の興味深い研究の一つと提供していただけたと思う。ニッケルめっきは、めっき金属の中でも最も汎用性があり酸化しにくいという長所を有しており、研究対象として扱いやすい材料として知られている。ここでの議論は、著者らが気づいた一見何も落ち度のないように見える「間違いやすい解析例」なので、参考にしていただきたいと思う。ただし「間違いやすい解析例」とは記述するが、研究とは暗中模索の連続というものを示す良い例だと思う。ここで示す解析例の間違いの例は、現在でも様々な論文に見られるものである。なぜこのような間違いが起こりうるのか、そしてどのようにしてそのような初歩的な間違いが起こるのかを考えることは、金属材料研究を進める上で重要と考える。

1.2 ニッケルめっき材料のナノメートルサイズの結晶組織とその解析手法

図1.1に著者が作製した常圧、50°Cの光沢ワット浴(a)と、10 MPa・50°Cの超臨界二酸化炭素めっき浴(光沢ワット浴80 vol%, 二酸化炭素20 vol%)の電解めっきによって得られたニッケル被膜を示している⁽⁵⁾。光沢ワット浴は、極めて一般に使われているニッケルめっきにおいて代表的なニッケルめっき液であり、高品質なニッケル被膜を被覆できるだけでなく、極めて高い反応安定性を有する電解質溶液である。超臨界二酸化炭素めっき浴⁽⁵⁾とは著者が開発したもので、超臨界二酸化炭素と電解めっき溶液(ここではワット浴)、界面活性剤を攪拌して乳濁状態にした電解めっき溶液である。この超臨界二酸化炭素めっき浴に通電し、電解めっきを行った。この二つの基板は真鍮であり、その表面粗さは共に30 nmである。二つの光学顕微鏡での違いは、図1.1(a)では、真鍮基板を作製した時の延伸痕が見られること、電解めっきに特有の水の電気分解に由来する水素気泡の痕(ピンホール)

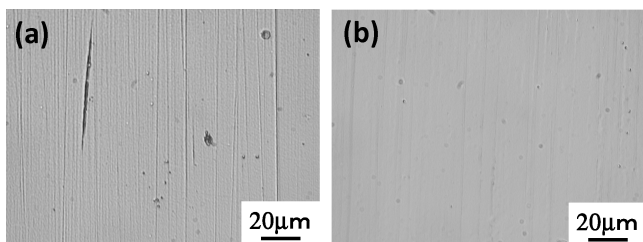


図1.1 光沢ワット浴によるニッケルめっきの光学顕微鏡写真。(a)常圧、50°Cの光沢ワット浴、(b)10 MPa、50°Cの超臨界二酸化炭素めっき浴の電めっきによって得られたニッケル被膜

が見られる。一方、(b)はそれらが無く、平滑である。ビッカース硬度を測った結果、(a)は550 Hv、(b)は705 Hvであった⁽⁶⁾。ニッケルめっきで705 Hvという硬度は、非常に高い値であることを覚えておいていただきたい。

通常めっきと比較し、高い硬度が得られたので、結晶粒のサイズに興味を持った。そこで、純ニッケルの結晶粒界を腐食し、粒界を観測できる硝酸/氷酢酸溶液でエッチングし、ニッケルめっきの断面を走査型電子顕微鏡で観測した。このエッチング液はニッケルの粒界観察に関して標準的なものである。ここで、走査型電子顕微鏡像での違いを議論すると、図1.2(a)では膜厚が6.4マイクロメートルであり、5マイクロメートル前後の結晶粒界が見られ、表面が荒れている。図1.2(b)では膜厚が5.6マイクロメートルで、100 nm程度の結晶粒界が見られること、表面が平滑なことが言える。この結果が得られた当時は、新しい電解めっき技術を開発できたことに驚喜したが、後に奇妙なことに気が付いた。

ニッケルめっきの結晶粒径と硬度の関係については、R. W. Armstrong⁽⁷⁾や U. Erb⁽⁸⁾による研究が広く知られており、多くの引用もされている。前者によれば、結晶粒径12ナノメートルの場合685 Hvが報告されており、後者の場合結晶粒径13ナノメートルの場合620 Hvである。図1.3に彼らの研究を基に、ビッカース硬度と結晶粒径の $-1/2$ 乗の相関をプロットした⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。硬度と結晶粒径の関係は以下の式で表現される。

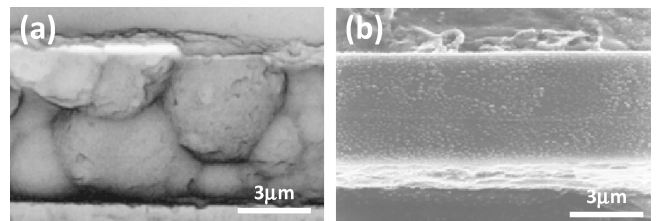


図1.2 ニッケルめっきの断面図の走査型電子顕微鏡写真。図1.1の(a)および、(b)ニッケル被膜を切断し、硝酸/氷酢酸でエッチングしてある

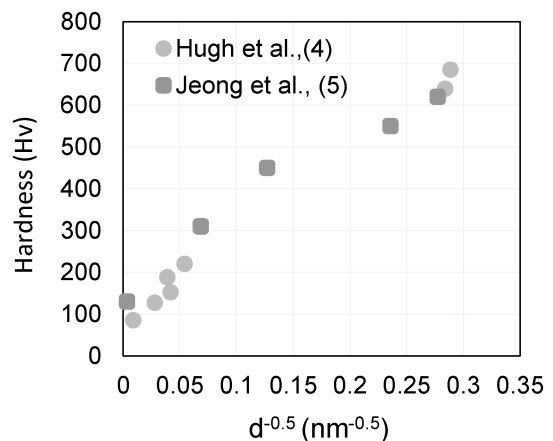


図1.3 ニッケルめっきのホール-ペッチ関係。参考文献(4)(5)に準拠。

$$H_v = H_{v0} + K * d^{-1/2}$$

H_v , H_{v0} , K , d はそれぞれビッカース硬度, 単結晶でのビッカース硬度, 係数, および粒径サイズである. この結晶粒径と硬度の関係は, ホールペッチ関係として知られている. この結果を基に, 図1.1の(a)および(b)のニッケル被膜の硬度550 Hvと705 Hvから結晶粒径を推定すると, それぞれ25および10ナノメートルになる. 図1.2の実験結果とは矛盾している.

この段階で, 金属組織を研究している研究者らは結論が見えていると思う. しかし, 2001年当時, 著者らは全く理解できなかった. 最も信頼できるエッチング液を用いて, 結晶粒サイズを調べているからである. ここで当然X線回折パターンを取るの基本的である. 図1.4に, 図1.1の(a)および(b)に対応するニッケルめっき被膜のX線回折パターンを示す⁽¹²⁾. この図の各反射の半値幅の大きさから, 得られたニッケルの結晶粒サイズが非常に小さく, ナノメートル領域であることが予想できる.

そこで, 透過型電子顕微鏡観察を行った. 集束イオンビーム(FIB)加工機で薄膜化し, 得られた透過型電子顕微鏡像が, 図1.5である. 通常電解めっきで作製した(a)のニッケル被膜の結晶粒径は19.8ナノメートル, 超臨界二酸化炭素めっき浴で作製した(b)のニッケルの結晶粒径は11.1ナノメートル

である⁽⁹⁾. この結果から, 既報の学術雑誌で得られてきたニッケルめっきのホールペッチ関係と矛盾しない結論が得られた. ただし, ここで11.1ナノメートルの結晶粒径は, アモルファス領域に入ると考えられていた値である. この場合, 逆ホールペッチ関係の領域で軟化が始まるはずである. それに関しては, 8年後の2013年に二酸化炭素が水に溶けて炭酸ができ, 電気化学反応場で還元されて, 炭素が境界偏析したことにより, ナノ微細粒ニッケルが形成することが分かった⁽¹³⁾.

これらの研究結果から, 多くの知見が得られる. 当たり前のことであるが, 金属の微細組織を研究する上で, 対象としている金属がどのようなものであるかを考える必要がある. そして光学顕微鏡・走査型電子顕微鏡・透過型電子顕微鏡とX線回折法を複合しなければ, 微小領域における金属材料の材料評価は間違える危険性を伴うのである. 特に図1.2で得られたエッチングした断面の走査型電子顕微鏡図は何であったのだろうか. 我々は, 電解めっき成長における集合組織であると考えている. 金属の集合組織の機械的強度への寄与に関しては, 本講座の別の所で改めて詳細に述べる予定である. ニッケル電解めっきのような極めてありふれた材料であり, しかも光沢ワット浴のようなありふれたニッケルめっき液を用いた電解めっきですら, 単純ミスを誘発するのである.

1.3 ニッケルめっき材料のサブマイクロメートルサイズの結晶組織とその解析手法

前節でナノメートルサイズのニッケルめっきの結晶組織に関して議論した. そこで, 読者はこう考えたはずである. マイクロメートルサイズの結晶なら間違えることはないであろう. しかし, マイクロメートルサイズのニッケル結晶の解析にも落とし穴がある. この節では, 走査型電子顕微鏡とX線回折法という強力な武器をもってしても間違えやすい問題を説明する.

前節では, 光沢ワット浴を用いたが, 今回はMEMSやエレクトロニクス機器で非常によく用いられるスルファミン酸ニッケルめっき浴で作製したニッケルめっき金属を議論する⁽¹⁴⁾. 図1.6に, めっき反応条件すなわち電流密度を変えたニッケルめっき表面の走査型電子顕微鏡写真を示す. 図1.6(a)に見える一見単結晶と間違えるような幾何学的な組織は, ファセットと呼ばれるもので, めっき金属の成長様式に起因する集合組織である⁽¹⁵⁾. それに対し図1.6(b)および(c)では, 平滑なめっき被膜が見られ, 図1.6(a)と比較して結晶が微細化しているかに見える. そこで, X線回折パターンを測定し, X線回折ピークの半値幅を用いてScherrerの式により, 結晶粒径を計算した.

$$\text{平均粒径 (nm)} = \lambda / \beta \cos \theta$$

ここで, λ はX線の波長, β は回折ピークの半値幅, θ はブラッグ角である. その結果, 図1.6(a), (b), (c)の結晶粒径は, それぞれ22, 14, 16ナノメートルの結果が得られた. ナノ結晶であるようである. 図1.6の(b)および(c)の表

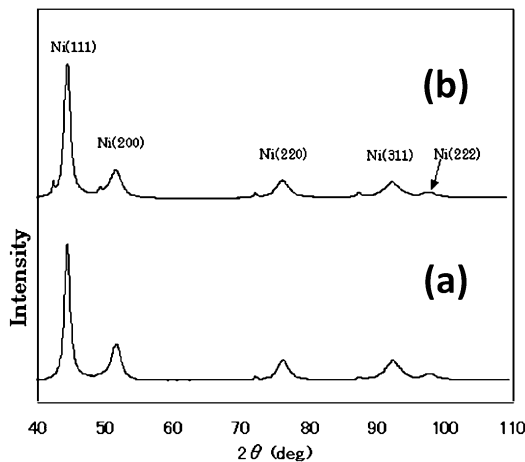


図1.4 ニッケルめっきのX線回折パターン. 図1.1の(a)および, (b)のニッケル被膜

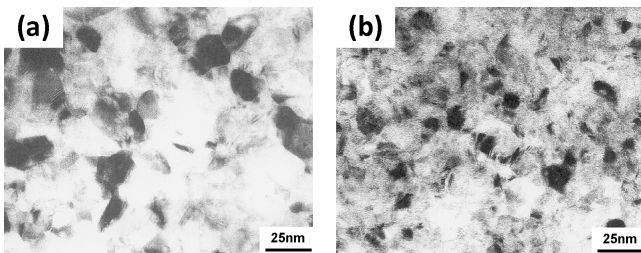


図1.5 ニッケルめっきの断面図の透過型電子顕微鏡写真. 図1.1の(a)および, (b)ニッケル被膜をFIBにより薄膜化してある

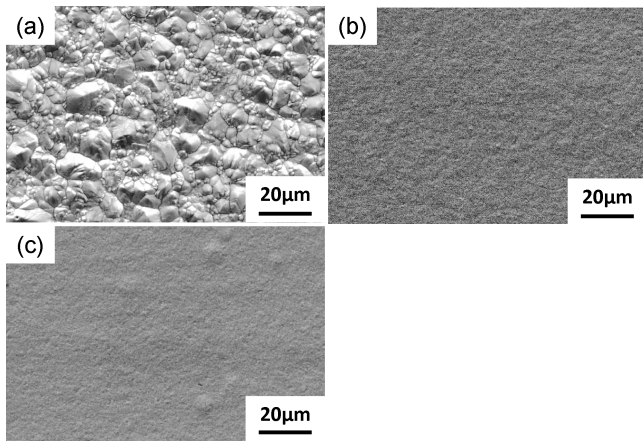


図1.6 高速スルファミン酸浴によるニッケルめっきの走査型電子顕微鏡写真：60°Cかつ(a)10 mA/cm²，(b)20 mA/cm²，(c)50 mA/cm²

面もナノ結晶のように見える⁽¹⁶⁾。

そこで、ビッカース硬度を測定した。その結果、図1.6 (a)，(b)，(c)のビッカース硬度は、180，350，320 Hvの値が得られた。もし光沢ワット浴の結果や既報の研究成果を考慮しない場合は、研究手法としては問題ないわけであるから、計測結果として報告しても何ら問題はなかっただろう。しかし、図1.3の結果と比較すると全く整合していない。硬度180，350，320 Hvは、100～800ナノメートル前後の粒径に対応するはずである。X線回折法を用いて、なぜこんな結果が出るのであろう。しかし、この100～650ナノメートルの結晶粒径という領域が問題なのである。X線回折ピークの半値幅を用いる Scherrer 法は大体200ナノメートル前後に測定限界がある⁽¹⁷⁾。すなわち、200ナノメートル以上では結晶粒径の値そのものが議論できないのである。

マイクロメートル前後の結晶粒を観察する手法としては、酸エッチング、研磨したのちに電子線後方散乱解析(EBSD)、また、集束イオンビーム加工機に付属している走査型イオン顕微鏡(SIM)による解析がある。酸エッチングは前節で述べたように、めっき金属では集合組織を含む異なった情報が得られることがある。EBSDはベストであるが、サンプル作製が困難である。そこで、サンプルの一边をSEM像で計測し、SIMの精度を校正して結晶粒径を測ることにした。図1.7に集束イオンビームで切削加工した10×10×20マイクロメートルの角柱を示す⁽¹⁸⁾。SIM像は結晶粒界の計測に優れている。図1.7の(a)，(b)，(c)から、複雑な結晶構造が見える。図1.7(a)では、平均2.55マイクロメートルの大きく複雑な形状の結晶粒が確認される。次に図1.7(b)，(c)では、それぞれ350 nm，400 nmの結晶粒が見られた。この結果は図1.3の結果と矛盾しない。

このように考えると、ナノメートルの結晶粒と同様サブマイクロメートルの結晶粒を有する金属の組織解析には細心の注意を払う必要があることがわかる。

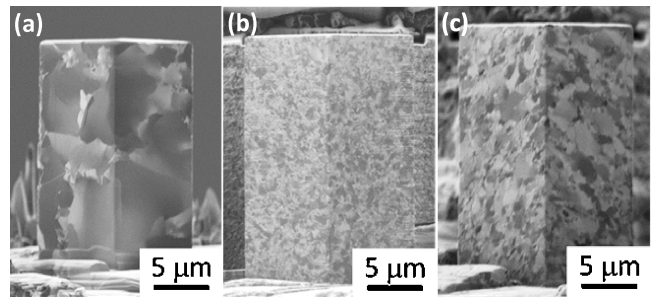


図1.7 高速スルファミン酸浴によるニッケルめっきからFIBにより切削加工した10×10×20マイクロメートルの角柱の走査型イオン顕微鏡写真(めっきの成長方向は角柱の上方向)。(a)10 mA/cm²，(b)20 mA/cm²，(c)50 mA/cm²

1・4 金属材料の微小領域における結晶組織の解析法について

以上の二つの節において、ナノメートルの結晶粒を有するニッケルめっき、サブマイクロメートルからマイクロメートルの結晶粒を有するニッケルめっきの組織解析に関して議論した。ナノメートルの結晶粒を有するニッケルめっきでは、金属組織を研究する上でのエッチングによる組織解析が集合組織と結晶粒の誤認による結晶粒サイズの誤算を招いた。硬度という機械的特性評価を行わなかったらその誤算に気が付かなかったであろう。透過型電子顕微鏡とX線回折パターンおよび硬度測定により、正しい組織解析が得られたのである。一方、サブマイクロメートルからマイクロメートルの結晶粒を有するニッケルめっきでは、光学顕微鏡による表面観察を重視したこと、X線回折パターンによる粒径計算の測定限界を考慮にいれなかったことが、誤算を招いたのである。

エッチングによる結晶粒径の観察、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡による結晶粒径の解析、X線回折法による Scherrer 法を用いた粒径計算、そのどれもが確立された分析法であり、間違っているわけではない。我々は、その金属材料がどのように作製されたものであり、過去の研究を基にどのような結晶組織が形成されるはずであるかを調べ、想定されるサイズに合わせた分解能を有する解析法を選択し、その解析法に合わせたサンプル作製方法で試験片を作製し、組織解析を行えば全く問題なかったのである。更に硬度や降伏強度など機械的特性評価を行い過去の文献と比較して、その妥当性を確認すれば良いのである。今回述べた研究例は、金属の結晶組織を研究している研究者の方々にとっては、当たり前のことであるが、初心者や分野外の研究者が陥りやすい間違いである。金属学の重要性もここにある。

硬度や降伏強度など機械的特性評価は長い歴史を有しており、バルク材料では確立した方法論である。しかし、微小領域の材料評価においては、降伏強度、流動応力更にはヤング率などの機械的特性の評価に関しては話が変わる。この点に関して次回議論する。

また、はじめに双晶や集合組織に関して論じたにも関わら

