最近の研究

めっき皮膜-基板界面の微細構造評価 ならびに制御技術

村 上 浩 二*	日野 実*	水戸岡 豊*
岡 野 雅 子*	宮 本 吾 郎**	高見沢政男***
仲 井 清 眞****	金 谷 輝 人*****	

1. 緒 言

めっきは、材料の表面改質法として広く普及した長い歴史 を持つ技術であり、装飾性のみならず防食性・耐磨耗性・導 電性等の向上、ならびに表面への新たな電磁気特性の付与を 目的として、その適用領域は極めて多岐にわたっている.近 年では、集積回路の微細配線⁽¹⁾・MEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems)⁽²⁾をはじめとした微小構造体の作製方 法としてめっきが注目されており、今なお精力的に研究開発 が行われていることから、めっきは古くて新しい現在進化形 の技術であると言えよう.上記の特性は、めっき時の諸条件 (温度・濃度・pH・添加剤・電極電位・電流密度等)に応じ た皮膜の微細構造によって大きく変化するため、皮膜の特性 ならびに形成過程を材料学の観点から理解することは、極め て重要である.

また,実際の使用環境において,めっき皮膜の特性が長期 にわたり安定して利用可能であるためには,めっき皮膜と基 板とが適切な強度で密着していることが不可欠である.密着 強度の向上には,基板材料の種類・状態に応じて脱脂・活性 化等の前処理を適切に実施することが重要であるとともに, めっき皮膜-基板界面の構造を詳細に調査することで,密着 不良の原因を特定し,迅速かつ的確に対応することが可能と なる.このためには,各種顕微鏡法ならびに分析法の特徴を 理解し,適宜使い分けることが必要であり,真の微細構造を 観察するための試料前処理についても,細心の注意を払うこ とが要求される.

本稿では、電解ならびに無電解めっきとして、銅基板への すずめっき、ならびにアルミニウム合金基板への亜鉛置換な らびに無電解ニッケルーりんめっきを例に挙げる.すずめっ き皮膜は、電子回路接続用端子の導電性改善を目的として用 いられるが、時間の経過とともにウィスカと呼ばれる針状の 結晶が成長し、短絡による電子回路の故障・誤作動が問題と なっている.この問題の歴史は古く、1940年代に米国の電 話交換機において顕在化したが⁽³⁾、すずめっきをすず-鉛合 金めっきに置き換えることでウィスカの成長が抑制され、短 絡の問題は解決された.しかし、2006年7月に施行された RoHS(Restriction of Hazardous Substances)指令によって電 気・電子機器の環境調和性、特に脱鉛化が義務化されたこと で、鉛に代わる合金元素の探索と微細構造制御に基づいたウ ィスカ抑制技術の開発が急務となっている.このためには、 ウィスカ発生機構を解明することが不可欠であり、鉛による

^{*} 岡山県工業技術センター研究員(〒701-1296 岡山市北区芳賀5301)

^{**} 東北大学助教;金属材料研究所

^{***} オーエム産業株式会社めっき部部長

^{****} 愛媛大学教授;大学院理工学研究科物質生命工学専攻

^{*****} 岡山理科大学教授;工学部機械システム工学科

Evaluation and Control of Microstructures at Plated Film–Substrate Interfaces; Koji Murakami*, Makoto Hino*, Yutaka Mitooka*, Masako Okano*, Goro Miyamoto**, Masao Takamizawa***, Kiyomichi Nakai****, Teruto Kanadani***** (*Industrial Technology Research Institute of Okayama Prefectural Government, Okayama. **Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. ***OM Sangyo Co., Ltd., Okayama. ****Department of Materials Science and Biotechnology, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama. ****Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Okayama University of Science, Okayama)

Keywords: electroplating, electroless plating, zincate treatment, tin whisker, microscopy, microstructure, three-dimensional structure, interface, adhesion

²⁰¹⁰年7月20日受理

ウィスカ抑制機構を新たな観点から詳細に調査することは, その一助になると考えられる.

すずは軟質・低融点であり,加工・熱変質を導入すること なく顕微鏡観察試料を作製することが困難な材料の一つであ る.エレクトロニクス分野では,すずをはじめとして多くの 軟質・低融点材料が用いられることから,信頼性の高い微細 構造評価技術への要求が高まっている.ここでは,ミクロト ームならびにアルゴンイオン線を用いて得られた仕上面にお いて,めっき皮膜-基板界面ならびにウィスカ近傍の微細構 造を評価した結果をもとに,微視的不均一性がウィスカ発 生・成長に与える影響について述べる.

一方で、アルミニウム合金は軽量で高い加工性を持つとと もに、不動態化によって優れた防食性を示すため、輸送・電 機・電子機器の軽量化に不可欠の材料であり、無電解ニッケ ルーりんめっき⁽⁴⁾⁽⁵⁾(以後「無電解めっき」と表記)は、アル ミニウム合金の装飾性・耐磨耗性を高めるとともに、電磁気 特性を付与する手法として広く用いられている.しかし、不 動態化によって表面が不活性化すると、めっき皮膜と基板と の密着強度が低下するため、めっき皮膜の形成開始まで基板 表面を活性に保つことが、前処理において極めて重要であ る. 亜鉛置換⁽⁶⁾は、無電解めっきの前処理として一般的に行 われるもので、亜鉛置換皮膜は不動態化を抑制するととも に、ニッケルの析出を開始させるための役割を持つ.

亜鉛・アルミニウムは、上記のすずと同様に軟質であることに加え、置換皮膜の厚さは数百 nm 以下であるため、真の 微細構造を評価するには、加工変質・研磨によるダレの生じない試料作製技術が要求される.ここでは、アルゴンイオン 線ならびに集束ガリウムイオン線(FIB)を用いて得られた断面の観察を行うことで、亜鉛置換皮膜の諸特性がめっき皮 膜-基板界面の構造に与える影響を調査し、密着不良の原因ならびに前処理の指針を明らかにした例を紹介する.

2. 銅基板へのすずめっき

(1) 実験方法

基板には圧延銅板を用い,アルカリ電解脱脂の後,アルカ ノールスルホン酸浴によるすずめっきもしくはすず-鉛合金 めっきを行った⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾.めっき後,室温大気中に静置した試 料,ならびにめっき直後にレーザを照射⁽¹¹⁾⁽¹²⁾した試料の断 面微細構造評価については,ミクロトームを用いて断面作製 を行った後,FIBによるSIM観察を行った.断面作製で は,超硬合金刃による粗加工の後,ダイヤモンド刃(刃先角 45°,逃げ角6°)による仕上切削(切削量50 nm,切削速度 0.1 nm/s)を行い,ウィスカ近傍では100 nmの切削とFIB 観察を繰り返して得られた連続断面情報から,銅・すず・す ずの結晶粒界・銅-すず金属間化合物・ウィスカとその根元 結晶粒の5領域について,三次元像を作成した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.

銅基板とすずめっき皮膜の界面では、時間経過にともなっ て銅-すず金属間化合物(Cu₆Sn₅)が発生し、体積膨張にとも なってその周辺が変形する.この微視的変形を定量的に評価 するため、Cu₆Sn₅ 近傍で電子後方散乱回折(EBSD)図形を 収集し、画像解析によってひずみ・回転テンソルを計算し た⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾.ここで、EBSD 測定用表面については、軽微な 加工変質層の残留も EBSD 図形の変位ならびに鮮明度低下 を招くため、ダイヤモンド刃切削の後、アルゴンイオン線に よる仕上げ加工(入射角度 5°, 3.5 kV, 60 μA, 900 s)を行っ た.また、EBSD 図形の収集には、熱陰極電界放射型走査 電子顕微鏡(TFE-SEM)を用いた.

(2) 結果と考察

図1は、銅基板上すずめっき皮膜ならびにすず-鉛合金め っき皮膜の断面走査イオン像(SIM 像)である.SIM 像のチ ャネリングコントラストにより、銅ならびにすずの結晶粒界 を認識することが可能であるとともに、 Cu_6Sn_5 はほぼ単一 輝度で可視化されるため、各相が容易に識別される. Cu_6 Sn_5 がめっき皮膜中に形成されていることは、基板の銅がめ っき皮膜中へ拡散することを示し、すずめっきの場合(図 1(a))には Cu_6Sn_5 が不均一に発生、成長する一方、すず-鉛





 図1 銅基板上すずならびにすず-鉛合金めっき皮膜の 断面 SIM 像(めっき後室温大気中静置 605 ks, (a) すずめっき,(b) すず-鉛合金めっき).

合金めっきの場合(図1(b))には均一な発生・成長が見られ る. Cu₆Sn₅の形態は、その核生成・成長によって決定さ れ、すずめっきの場合は優先核生成サイトがすずの結晶粒界 と銅基板との交線上である一方、すず-鉛合金めっきの場合 は、めっき皮膜-銅基板界面のいたる所で核生成が起こると 考えられる.

 Cu_6Sn_5 の発生は、すずから Cu_6Sn_5 への変化に起因する体 積膨張をともなう⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ため、 Cu_6Sn_5 間のすずには圧縮ひず みが存在するとともに、 Cu_6Sn_5 の不均一性によって、不均 一なひずみ分布が形成される.図1では、 Cu_6Sn_5 近傍の銅 基板中に輝度変化が存在し、これは上記の不均一変形によっ て銅の方位が局所的に変化したことに対応する.既報⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾ より、不均一なひずみ分布、即ちひずみエネルギー勾配が存 在すると、すずならびに鉛の応力誘起拡散によって、安定領 域に原子が流入し、この領域で表面への膨張が繰り返される ことで小塊ならびにウィスカが発生する.即ち、 Cu_6Sn_5 も しくはひずみの不均一性を解消することが、ウィスカ抑制指 針として重要と考えられる.

図2は、銅基板上すずめっき皮膜へのレーザ照射によって 得られる微細構造ならびにウィスカ抑制効果である.図 2(a)で見られる層状のCu₆Sn₅は、レーザ照射によってCu₆ Sn₅が均一発生・成長したことを示し、これによってひずみ 分布が均一化し、図2(c)のレーザ無照射領域では多数のウ ィスカが発生する一方、図2(b)の領域ではウィスカが抑制 されたと考えられる.Cu₆Sn₅の核生成・成長は、高温での 熱処理によって均一化し、Cu₆Sn₅・Cu₃Sn が層状に成長す る⁽¹⁸⁾ことが知られている.レーザによる加熱は、この効果 を利用するとともに、レーザ照射の特徴である急速加熱・冷 却過程は、めっき皮膜に取り込まれた軽元素、ならびにそれ と強く相互作用する原子空孔の挙動と関係して、微細構造形 成とウィスカ抑制に大きく影響すると考えられる.

図3は、銅基板上すずめっき皮膜に発生したウィスカ近傍 の三次元微細構造である.図3(a)より、 Cu_6Sn_5 は不均一に 核生成・成長し、粒状の形態を示すとともに、図3(b)にお いて Cu_6Sn_5 がすずの結晶粒界に接することから、核生成し た Cu_6Sn_5 はすずの結晶粒界に沿って成長すると考えられ る.また、めっき直後のすず結晶粒は、直径約1 μ m-高さ1 μ m(=めっき膜厚)の等軸粒であるのに対し、図3(a)中のウ ィスカ根元結晶粒は、±z方向に伸張している.以上のこと から、 Cu_6Sn_5 の不均一性を反映して特定の結晶粒にすず原 子が集積し、表面への膨張、即ちウィスカの成長が起こると 同時に、めっき面内で根元結晶粒が成長すると考えられる.

図4は、銅基板とすずめっき皮膜の界面に形成されたCu₆ Sn₅ 近傍の Kernel Average Misorientation (KAM)分布である.図4(a)より、Cu₆Sn₅ に接する銅基板では、結晶方位の回転、即ち塑性変形が生じている一方、図4(b)より、すずについては結晶方位の顕著な変化が確認されない.既報⁽⁷⁾⁽⁸⁾より、Cu₆Sn₅の発生にともなってすずにひずみが導入されることがX線回折によって確認されており、Cu₆Sn₅形成時の体積変化からも、すずに塑性変形が生じていると考えられ





 図2 銅基板上すずめっき皮膜へのレーザ照射によって 得られる微細構造ならびにウィスカ抑制効果(レ ーザ波長 800 nm,出力 300 W,照射時間 300 ms,照射角度=試料面法線から30°傾斜,作動距 離=最小線径(φ 600 µm)位置から 12 mm 遠方, レーザ照射後大気中静置 2.6 Ms (a) レーザ照射 部 断面 SIM 像,(b) レーザ照射部 表面二次電子 像,(c) レーザ無照射部 表面二次電子像).

る. この断面 EBSD 測定によって有意なすずの変形が検出 されなかった要因としては、ダイヤモンド刃ならびにアルゴ ンイオン線による断面作製時に、断面近傍で転位が消滅した ことが挙げられ、すずに導入されたひずみの分布を正確に検 出する方法の確立が今後の課題である.

図5は、図4のCu₆Sn₅近傍銅基板におけるEBSD画像解析によって得られたひずみ・回転テンソルである.ここで用いた方法では、変形にともなうEBSD図形の変位を検出することで、せん断ひずみ e_{ij} ならびに回転 w_{ij} が求められる



図3 銅基板上すずめっき皮膜に発生したウィスカ近傍の三次元微細構造(めっき後室温大気中静置 605 ks, (a) 銅基板・Cu₆Sn₅・ウィスカならびに根元結晶粒, (b) 銅基板・Cu₆Sn₅・すず結晶粒界).



図4 銅基板とすずめっき皮膜の界面に形成された Cu_6 Sn₅近傍のKernel Average Misorientation (KAM)分布(大気中静置 605 ks (a)銅, (b)すず).

一方,等方的な膨張・圧縮は,菊池線の幅変化を生じさせる のみであることから,3個の e_{ii} を独立に決定することは出 来ず,3個の e_{ii} のうち2個のみが得られる.また,本手 法の定式化に起因する制限として,ある点でのひずみ・回転 量を正確に評価するためには,変形量が微小変形理論⁽¹⁹⁾で 取扱い可能な範囲内にあることが必要である.さらに,無変 形とみなせる点がその近傍に存在することが必要であり,こ こでは Cu_6Sn_5 から基板内部へ約3 μ m離れた位置を無変形 点とした.図5より, Cu_6Sn_5 の発生によって銅が変形する と,弾性ひずみではせん断成分 e_{23} が最も大きく,回転成分 はその数倍の値を示す.回転成分は,転位の導入による結晶 の回転,即ち塑性変形量に対応するため,各回転成分の勾配 を二次元・三次元的に評価することが出来れば,塑性変形に 際して幾何的に必要とされる転位(GN 転位)の分布を得るこ とも可能である⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾.



図5 図4のCu₆Sn₅近傍銅基板におけるEBSD画像解 析によって得られたひずみ・回転テンソル((a) ひずみ e_{ii}-e₃₃, (b) ひずみ e_{ij}, (c) 回転 w_{ij}).

一般に, EBSD 法では菊池線同士の角度関係から結晶方 位が決定され、2 点間の結晶方位差を求めるためには、結晶 の対称性を考慮して共通回転軸ならびに回転角が計算され る.この方法により、局所的な結晶方位差を塑性変形に対応 させることが可能であり、塑性変形によって生じる局所方位 差と転位密度の間に強い相関が存在すると報告されてい る⁽²²⁾.しかし、結晶方位差には0.5-1°程度の誤差が含まれ るとともに、微小方位差の場合には共通回転軸の算出に大き な誤差が生じる⁽²³⁾ことから、高精度で定量的に変形を評価 するには注意が必要であり、微小変形については EBSD 画 像の変位からひずみ・回転テンソルを算出する方法を用いる べきである.EBSD による局所変形解析は、界面近傍の不 均一変形を評価する上で極めて有効であり、今後は表面改質 分野においても、電析によって生じるひずみの定量評価をは じめとした応用が期待される.

アルミニウム合金基板への亜鉛置換ならびに無電 解ニッケルーりんめっき

(1) 実験方法

基板には実用アルミニウム合金(JIS A1100P-H14, A2017P-T3)板を用い,1μmのダイヤモンド砥粒による鏡 面研磨の後,アルカリ脱脂ならびに硝ふっ酸(硝酸:ふっ酸 =3:1,体積比)による活性化を行った.ここで,前者の基 板は工業用純アルミニウム(99 mass%Al),後者はアルミニ ウム-銅系合金(3.9 mass%Cu)であり,以下ではAl100P-H14をAl100,A2017P-T3をA2017と表記する.活性化後 の基板を亜鉛置換液⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾に浸漬し,亜鉛置換皮膜を形成さ せる行程を,以後「1回亜鉛置換」と表記する.1回亜鉛置 換材を5vol%硝酸へ浸漬し,亜鉛置換皮膜を溶解除去した 後,再度亜鉛置換を行う行程を「2回亜鉛置換」として,各 亜鉛置換材について無電解ニッケル-りんめっきを行った. 無電解めっき皮膜の密着強度を向上させるためには,亜鉛置 換液への鉄イオン添加が有効であり⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾,一部の試料には 鉄イオン添加亜鉛置換液を用いて亜鉛置換を行った.ここ で,鉄イオンを添加していない亜鉛置換液については,以後 「基本亜鉛置換液」と表記する.

亜鉛置換材ならびに無電解めっき材の改質層近傍微細構造 観察にあたり、アルゴンイオン線による断面作製、FIB-マ イクロサンプリング法⁽²⁶⁾もしくは2(1)節のダイヤモンド刃 による薄片作製を行った.これらの観察には、冷陰極電界放 射型走査電子顕微鏡(CFE-SEM)ならびに透過電子顕微鏡 (TEM)を用いた.

(2) 結果と考察

図6は、1回亜鉛置換を行ったA1100ならびにA2017基 板の断面二次電子像である.A1100の場合(図6(a)),亜鉛 置換皮膜の厚さは不均一であり、特に腐食孔の周辺で粗大な 亜鉛粒子が形成される.この腐食孔は、硝ふっ酸による活性



図6 アルミニウム合金基板への1回亜鉛置換によっ て得られる亜鉛置換皮膜の断面二次電子像(基本 亜鉛置換液(a) A1100基板, (b) A2017基板).

化の際に Al-Fe 金属間化合物相が溶解することで形成され, 1000系アルミニウム合金以外では,5000系(Al-Mg)⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ ならびに6000系アルミニウム合金(Al-Mg-Si)の1回亜鉛置 換において,腐食孔周辺で粗大な亜鉛が析出する.A2017に おいても,金属間化合物の溶解によって形成された腐食孔が 存在するが,その周辺に粗大な亜鉛粒子は見られず,図 6(b)の様に,厚さ数十 nm の均一な亜鉛置換皮膜が形成され る.

上記の合金系による亜鉛析出形態の違いは,活性化後の表 面状態,特に酸化皮膜の形成に大きく依存すると考えられ る.活性化の際に酸化皮膜が溶解除去され,金属アルミニウ ムが露出・溶解するが,その後の大気中への取り出し・水洗 において再び酸化皮膜が形成される.酸化皮膜は,強塩基性 水溶液に対しても溶解するため,1回亜鉛置換の際に亜鉛置 換液によって酸化皮膜は溶解除去され,再び金属アルミニウ ムが露出する.亜鉛置換液中の亜鉛酸イオンは,金属アルミ ニウムの溶解で生じた電子によって還元され,金属亜鉛の皮 膜が形成されることから,酸化皮膜の消失に空間的な不均一 性が存在する場合,亜鉛の析出が不均一化する.

A1100の腐食孔周辺で粗大な亜鉛粒子が形成されるのは, 腐食孔内部でアルミニウムの溶解反応が継続し,発生した電 子が腐食孔周辺で亜鉛の還元に消費されたためであるが,同 様の腐食孔が形成されるA2017では,不均一な亜鉛粒子の 析出が見られない.このことから,不均一な亜鉛の析出は腐 食孔の形状ではなく,表面の化学的性質に起因すると考えら れる.A2017の活性化によって,電気化学的に貴な元素であ る銅が表面に濃化する⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾とともに,銅を吸着させたアル ミニウムでは均一な亜鉛置換皮膜が形成される⁽²⁷⁾ことか ら,表面に濃化した特定元素の作用として,酸化皮膜を均一 に消失させる,もしくは亜鉛析出の核になることが挙げられ る.A7075(Al-Zn-Mg-Cu)合金についても,A2017と同様 に1回亜鉛置換によって均一な亜鉛置換皮膜が形成され る⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ことから,アルミニウム合金中に亜鉛が存在する場 合にも,合金表面が上記と類似の特性を示すと考えられる.

図7は、A1100基板への2回亜鉛置換によって得られる表 面近傍の断面TEM明視野像である.図7(a)より,基本亜 鉛置換液を用いた場合には,厚さ約50nmの均一な亜鉛置 換皮膜が形成され、この皮膜はほぼ等軸粒の亜鉛からなる一 方,鉄添加亜鉛置換液を用いた場合(図7(b))には,厚さ約 10nmの亜鉛置換皮膜が形成され、明瞭な亜鉛粒子は確認さ れない.1回亜鉛置換では不均一な亜鉛の析出が起こり、2 回亜鉛置換によって均一な亜鉛置換皮膜が形成される現象 は、上述と同様に酸化皮膜の不均一性に由来すると考えられ る.

1回亜鉛置換後,5vol%硝酸による酸洗で亜鉛置換皮膜が 溶解除去すると,その表面に亜鉛が残存することがX線光 電子分光法によって確認されており⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾,これは基板表 面の数 nm ではアルミニウムが亜鉛によって合金化されてい ることを示唆する.一方,1回亜鉛置換後の酸洗に硝ふっ酸 を用いた場合には,亜鉛で合金化された表層が完全に溶解除 去され,その後の2回亜鉛置換によって不均一に亜鉛が析 出する⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾.これらのことから,アルミニウムの表面が亜 鉛で合金化されると,基板の不均一性に起因する酸化皮膜の 不均一性が解消され,亜鉛置換液への酸化皮膜の溶解,なら びに亜鉛の析出が均一化すると考えられる.

図8は、硝ふっ酸による酸洗後のA1100 基板について、 オージェ電子分光分析装置を用いて得られた表面二次電子像 である.装置内の真空度は約5×10⁻⁸ Paであり、酸化の進



図7 A1100基板への2回亜鉛置換によって得られる表 面近傍の断面 TEM 明視野像(ダイヤモンド刃切 削による薄片(a) 基本亜鉛置換液,(b) 鉄添加亜 鉛置換液(Zn:Fe=40:1)).



図8 硝ふっ酸による酸洗後の A1100 基板表面の二次 電子像(オージェ電子分光装置内でのアルゴンイ オンエッチング後).

行が無視出来る状況で深さ数 nm のアルゴンイオンエッチン グを行ったところ,腐食孔周辺は平坦部よりも明領域(図 8 破線内)として観察された.二次電子像の輝度情報は,反射 電子を含む二次電子の発生量に対応することから,腐食孔周 辺に形成される酸化皮膜は平坦部のそれに比べて薄く,アル ゴンイオンエッチングによってアルミニウムが露出するまで の時間に差が生じ,これが図 8 の輝度変化に現れたと考え られる.

A1100基板について、硝ふっ酸による酸洗後の表面に酸化 皮膜の不均一性が生じる理由としては、金属間化合物周辺の 不純物(合金)元素・ひずみ等が挙げられ、これらに起因する 酸化皮膜の不均一性が、1回亜鉛置換ならびに5vol%硝酸 による酸洗を経て解消されるのであろう。上記2(2)節で述べ たすずめっきについても、めっき皮膜表面に形成される酸化 皮膜の不均一性がウィスカの発生・成長形態に影響する⁽⁷⁾⁽⁸⁾ ことが示されており、表面改質における不均一性を議論する 上では、表面で観察される形態・微細構造のみならず、表面 に濃化した元素や表面近傍の格子欠陥、酸化皮膜等の不均一 性に注目することが重要である.

図9は、無電解めっきを行った A1100 ならびに A2017 基 板の断面二次電子像である. 亜鉛置換を施したアルミニウム 合金への無電解ニッケル-りんめっきでは、まず亜鉛置換皮



200 nm, 図9 アルミニウム合金基板への1回亜鉛置換(基本亜 鉛置換液)ならびに無電解めっきによって得られ る表面近傍の断面二次電子像((a) A1100基板, 無電解めっき5s, (b) A2017基板, 無電解めっ き30 s).

膜とめっき液中のニッケルイオンとの間で置換反応が起こ り、金属ニッケルが析出する.この金属ニッケルが触媒とな って次亜りん酸が分解し、そこで発生した電子によってニッ ケルイオンが還元されるため、めっき浴組成・温度が適切な 条件に保たれる限り,めっき皮膜が均一に成長する.図 9(a)より, A1100基板への1回亜鉛置換によって形成された 亜鉛置換皮膜の表面には,無電解めっき開始直後にめっき皮 膜が形成されるとともに,めっき皮膜と基板との間には多数 の密着不良箇所が発生する.特に,1回亜鉛置換によって形 成された粗大な亜鉛粒子については、めっき皮膜に囲まれた 領域内部の亜鉛が消失していることから、亜鉛の溶解はニッ ケルの置換析出のみならず、水素ガスを発生させ、めっき皮 膜と基板との間に空隙が残留し、これによって密着強度が低 下すると考えられる、つまり、アルミニウム合金への無電解 めっきでは、基板の不動態化を抑制するために亜鉛置換皮膜 が必須である一方、亜鉛の析出過多は上記の様にめっき皮膜 の密着強度低下を招くため、亜鉛の析出量を最低限に抑える ことが重要である.

図 9(b)より,A2017基板に対して基本亜鉛置換液による 2 回亜鉛置換を行った場合には、めっき皮膜と基板との間に 顕著な密着不良箇所は観察されない.しかし、本条件で得ら れためっき皮膜は、基板から容易に剥離可能であった⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ ことから、A2017基板の場合には、図 9(a)の様な密着不良 箇所が低密着強度の主要因と考えることは困難である.

図10は、1回亜鉛置換ならびに無電解めっきを行った A1100ならびにA2017 基板の断面 TEM 観察・分析結果で ある.図10(a)(b)(c)より、1回亜鉛置換で形成された粗大 亜鉛粒子では、無電解めっき開始直後に上記の亜鉛溶解・水

素ガス発生を経て、ニッケル・亜鉛からなる外殻が形成され るとともに、その内部には低密度領域が存在する. この外殻 は、めっき液から殻内部への物質供給を阻害し、低密度領域 がめっき皮膜成分によって充填される前に、めっき皮膜が基 板法線方向へ成長するため、めっき皮膜と基板との間には, 図9(a)の様に多数の密着不良箇所が残留すると考えられ る.図10(d)より、図9(b)では確認不可能であった密着不良 箇所が TEM 観察によって明瞭に観察され,その幅は約10 nm であった.オージェ電子分光法の深さ方向分析によれば, A2017基板への1回亜鉛置換によって得られる亜鉛置換皮膜 の厚さは10-20 nm であり⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾,これはめっき皮膜と基板 との間に存在する密着不良領域(図10(d))の幅に相当する. このことから、めっき皮膜と基板との間で十分な密着強度を 得るためには、亜鉛置換皮膜の厚さを10nm以下に抑える ことが必要と考えられる.図7に関して述べた様に、亜鉛 置換皮膜の厚さを減少させるためには,2回亜鉛置換を行う とともに、亜鉛置換液に鉄イオンを添加することが有効であ る.鉄添加量を変化させた結果,亜鉛:鉄=80:1の原子比 で鉄イオンを添加した場合に亜鉛置換皮膜の厚さが10nm 以下となり、めっき皮膜と基板との密着強度が大きく上昇 し、皮膜が剥離不可能になることが示されている(31).

4. まとめと今後の展望

本稿では、銅基板へのすずめっき、アルミニウム合金基板 への亜鉛置換ならびに無電解ニッケル-りんめっきを例に挙 げ、めっき皮膜-基板界面近傍の微細構造と基板表面の不均 一性に関する調査結果を紹介した.銅基板へのすずめっきに



図10 アルミニウム合金基板への1回亜鉛置換(基本亜鉛置換液)ならびに無電解めっきによって得られる表面近傍の断面 TEM 観察・分析結果(FIB 加工による薄片(a) A1100, 無電解めっき 5 s, STEM 暗視野像, (b) (a)のZnKα像, (c) (a)のNiKα像, (d) A2017基板, 無電解めっき 30 s).

ついて、ウィスカの発生・成長は Cu₆Sn₅の不均一性に起因 し、連続断面観察による三次元的評価ならびに EBSD によ る微視的変形解析が、その評価に有効であることを示した. アルミニウム合金基板への亜鉛置換において、亜鉛置換皮膜 の不均一性と、それに伴う亜鉛の析出過多は、基板表面に形 成された酸化皮膜の不均一性に起因する.不均一な酸化皮膜 は、1回亜鉛置換後の5 vol%硝酸による酸洗を経て均一化 され,2回亜鉛置換において亜鉛の析出が均一化し,無電解 めっきに最適な量(厚さ10nm以下)の亜鉛置換皮膜が得ら れる.

この様に、めっきをはじめとする表面改質では、目的に応 じて基板最表面ならびに皮膜-基板界面の状態を適切に制御 することが極めて重要であり、このためには材料の内部のみ ならず表面が示す不均一性を的確に把握するための技術が不 可欠となる.表面改質分野における微細構造の評価解析なら びに制御技術の進歩が、環境調和性・リサイクル性の向上と ともに省資源化を推進し、次世代技術の創出につながること を期待したい.

文 献

- (1)近藤和夫:表面技術, 55(2004), 907-910.
- (2) 水谷 泰, 永山富男:表面技術, 55(2004), 237-241.
- (3) 川中龍介,藤原 裕,辻 清貴,伊藤貞則,井原惇行:すず ウィスカ成長プロセスの解明と対策, R&Dプランニング, (2006).
- (4) A. Brenner and G. E. Riddell: Proc. Am. Eectroplaters Soc., 34 (1947), 156-170.
- (5) G. Gutzeit: Plating, 47(1960), 63-70.
- (6) F. Keller and W. G. Zelley: J. Electrochem. Soc., 97(1950), 143 - 151.
- (7) 村上浩二, 日野 実, 高見沢政男, 仲井清眞:日本金属学会 誌, 72(2008), 168-175.
- (8) K. Murakami, M. Hino, M. Takamizawa and K. Nakai: Mater. Trans., 49(2008), 2829-2836.
- (9) 村上浩二, 岡野雅子, 日野 実, 高見沢政男, 仲井清眞:日 本金属学会誌, 72(2008), 648-656.
- (10) K. Murakami, M. Okano, M. Hino, M. Takamizawa and K. Nakai: Mater. Trans., 51 (2010), 143-151.
- (11) 水戸岡豊, 村上浩二, 日野 実, 高見沢政男, 高田 潤:日 本金属学会誌, 73(2009), 226-233.
- (12) Y. Mitooka, K. Murakami, M. Hino, M. Takamizawa and J. Takada: Mater. Trans., **50**(2009), 2247–2252.
- (13) A. J. Wilkinson, G. Meaden and D. J. Dingley: Ultramicroscopy, **106**(2006), 307–313.
- (14) A. J. Wilkinson, G. Meaden and D. J. Dingley: Mater. Sci.

Tech., 22(2006), 1271-1278.

- (15) G. Miyamoto, A. Shibata, T. Maki and T. Furuhara: Acta Mater., 57 (2009), 1120-1131.
- (16) 宮本吾郎:まてりあ, 49(2010), 332-336.
- (17) 村上浩二, 宮本吾郎, 岡野雅子, 日野 実, 高見沢政男, 仲 井清眞:表面技術, 59(2008), 913-919.
- (18) 竹中俊夫, 梶原正憲: 熱処理, 49(2009), 43-48.
- (19) 加藤雅治:まてりあ, 47(2008), 256-261.
- (20) J. F. Nye: Acta Metall., 1(1953), 153-162.
- (21) M. F. Ashby: Phil. Mag., 21(1970), 399-424.
- (22) 釜谷昌幸:日本機械学会論文集(A 編), 74(2008), 315-322.
- (23) A. J. Wilkinson: Scripta Mater., 44(2001), 2379–2385.
- (24) 村上浩二, 日野 実, 古川亮介, 金谷輝人: 軽金属, 60 (2010), 81-87.
- (25) K. Murakami, M. Hino, R. Furukawa and T. Kanadani: Mater. Trans., 51 (2010), 78-84.
- (26) 村上浩二, 平松 実, 日野 実, 末岡浩治, 中西亮太: 表面 技術, 58(2007), 280-286.
- (27) 江越真之介, 安住和久, 瀬尾眞浩, 川島 敏, 小山有一: 表 面技術協会第113回講演大会概要集(2006), p. 181.
- (28) 森河 務,中出卓男,橫井昌幸:表面技術, 59(2008), 257-264.
- (29) 日野 実,村上浩二,水戸岡豊,村岡 賢,古川亮介,金谷 輝人: 軽金属, 58(2008), 516-521.
- (30) M. Hino, K. Murakami, Y. Mitooka, K. Muraoka, R. Furukawa and T. Kanadani: Mater. Trans., 50(2009), 2235-2241.
- (31) K. Murakami, M. Hino, M. Hiramatsu, K. Osamura and T. Kanadani: Mater. Sci. Forum, 519-521 (2006), 759-764.

***** 村上浩二

- 2005年 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士課程修了
- 1999年4月 住友金属工業㈱入社
- 2001年4月 現職
- 専門分野:金属材料学,表面改質,表面分析
- ◎金属材料に関する試験・相談・研究に従事.電子・イオン線を用いた表面 改質層の評価解析技術を中心に活動





水戸岡 豊

仲井清眞



村上浩二

宮本吾郎



高見沢政男

金谷輝人