解説

ウェットプロセスから見ためっき皮膜の密着性

平 松 実*, 日 野 実*

Adhesion of Plating Films Viewed from Wet Process

Minoru HIRAMATSU* and Makoto HINO*

Key Words: Adhesion, Plating Films, Substrate, Interface, Wet Process

品質管理から品質保証への時代の要請により、めっき皮膜の密着性の保証が重要になってきた。素材の表面及び界面から見ためっき皮膜の密着性について述べるとともに、密着性の評価方法の問題点などにふれる。

1. はじめに

めっきの目的は、素材とは異なる表層被覆物質による何らかの機能付与である。その前提として、素材への「めっき皮膜の付着」がある。付着、つまり「密着性が良い」ことは、「実使用条件下で素材／めっき皮膜界面の付着力（引きはがし力）が強い」ことを意味する。めっきプロセスでは密着性確保のために、各種のめっき前処理、めっき因子の制御及び後処理が行われており、素材別・めっき皮膜別に一応の工業的指針がすでに与えられている。

本稿では、まずウェットプロセスの特徴と素材表面及び界面から見ためっき皮膜の密着性について述べる。次に、工業的な観点から、めっき素材別及びめっき皮膜別に密着性が問題となったケースの解決法にふれたあと、密着性の測定法と問題点などにふれる。

2. ウェットプロセスの特徴とめっき／素材界面から見ためっき皮膜の密着性

2.1 ウェットプロセスの特徴

ウェットプロセスの代表格であるめっきの成膜過程には、素地金属上への各種イオンの吸着、触媒作用、吸着原子の表面拡散、結晶化などが含まれ¹⁾、ドライプロセスに比較すると単純ではないが、前処理技術の進歩により、金属だけでなく、セラミックス、プラスチックやガラスなど、ほとんどの素材上へのめっきが可能となっている。ウェットプロセスの大きな特長は、ドライプロセスに比較して、排水処理やめっきできる金属の種類が

限定されるなどの制限はあるものの、100℃以下の低温成膜、1～120 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度の速い成膜速度、さらに比較的大面積の製品まで必要に応じて数100 μm 程度までの厚いめっき処理が可能であることなど、工業的な対応力が強い²⁾。しかし、ウェットにせよドライにせよ、いずれの成膜方法も素材表面への皮膜形成により、必ず界面が生ずるため、素材／成膜界面の密着性が工業的に重要な問題となる。

2.2 めっき素材表面の性状

最近、ESCAやオーージュ電子分光をはじめとする極表面分析技術の進歩により、各種材料の表面性状がかなり詳細に明らかにされつつある。たとえば、実際の大気環境下での金属表面は、図1に示すように、有機化合物、吸着水、酸化物層で覆われ、その下にはパイルビー層（極細結晶層）や繊維組織を持つ加工変質層で構成されていると考えられており、“清浄で均質な金属表面”とは大きくかけ離れている³⁾。さらに、工業的な実用金属材料表面には、図1に示すもの以外に炭素、ケイ素、イオウ、リンなどが偏析した介在物、鑄物の巣、熱処理によるスケールや表面硬化層なども形成されており、めっ

図1 実用金属材料の大気環境下での表面状態³⁾

* 岡山県工業技術センター (〒701-01 岡山県岡山市今保661-2)
Industrial Technology Center of Okayama Pref. (661-2,
Imabo, Okayama-shi, Okayama 701-01)

図2 片状黒鉛鉄上のクロムめっき皮膜断面のSEM写真

き素材表面の密着性に及ぼす影響は大きい。

図2には片状黒鉛鉄上へのクロムめっき皮膜断面のSEM写真を示す。鉄のパーライト組織中には片状黒鉛が均一に分散分布しているが、偶然に表面に露出した黒鉛が存在するとその個所で密着不良になりやすい。こうした片状黒鉛鉄に代表される介在物含有型としては、鉛を含む快削黄銅やりん化合物を含むりん青銅などが難めっき金属として知られている。

図3にはESCAによるステンレス(SUS 304)表面の深さ方向の分析結果の一例を示す。最表層から約150 Å付近まではクロムの酸化物が形成されており、150 Å以上の深さからはじめてステンレス組成になっているのがわかる。こうしたステンレスに代表される酸化皮膜形成型(チタン、アルミ、亜鉛など)金属も難めっき金属としてよく知られている。

一方、素材表面の形状が密着性に及ぼす影響については、マクロ的な凹凸形成による表面積増加効果やアンカー効果を期待して、工業的にはブラスト処理やエッチング処理が利用されている。しかし、最近のSTM、AFMなどの表面形状計測技術の進展により、原子レベルでの表面の三次元測定が可能となり、我々が一般に平滑面と考えている金属表面でもかなり粗面化しているのが確認されている。

2.3 めっき前処理

理想的な前処理とは、金属表層に形成された有機化合物や酸化物などを完全に除去し、原子レベルで清浄な金属表面を創製する操作であろう。しかし、工業的なレベルでの前処理は、「めっき被覆材が実使用条件下において、密着性の問題を生じないレベルまで表面を清浄化、粗化または活性化すること」である。めっきプロセスにおける基本的な前処理は、脱脂→水洗→酸洗→水洗→活性化→水洗であり、このあとめっき工程に入る。材料の種類や加工履歴によっては、金属表面には通常の

図3 ESCAによるステンレス表面の深さ方向分析の結果

前処理では除去できないスマットなどの汚れや強固な酸化皮膜が形成されており、密着不良の原因となる。これらの対策として、めっき現場のトラブルと対策という観点から、素材別・めっき別・製品別の前処理方法が多く提案されている^{(4)~(9)}。SUS、42-アロイなどの鉄系合金、Al、Mg、Tiなどの軽金属、セラミックスやプラスチックなど素材別の密着性確保のための前処理法及び考え方を表1に示す。

ところで、実験室では手早く活性化や水洗が行われるので密着性に問題が生じなくても、自動機では工程タクトにより密着性が問題となることをよく経験する。とくに、脱脂から酸洗と前処理工程が進むにつれ表面は活性化されるが、金属表面が清浄になればなるほど、水洗水の純度や水洗時間、水洗温度が密着性に大きな影響を与えるようになる。

2.4 めっきの初期析出過程

めっき皮膜と素地金属との密着性は、素地金属上へのめっきの初期析出過程あるいは析出機構と深く関わっている。水溶液からのめっきの初期構造生成過程の観点からは、古くからCochraneらの報告があり、めっき初期には単結晶素地金属上にエピタキシャルに成長するが、めっき膜厚の増加とともに、めっき金属に特有の配向が生じ、その配向は溶液組成、電流密度、pH、温度などのめっき条件に依存することが報告されている⁽¹⁰⁾。工業的なレベルの前処理を施した鉄板上への電気ニッケルめっきの初期構造生成過程を反射電子線回折法(RHEED)により調べた結果では、めっき初期(膜厚0.1 μm程度)はまざランダム配向が生じ、その後、めっき皮膜の成長とともにニッケルめっき皮膜に特有の構造をとるようになることが報告されているが、素地金属とめっき皮膜との結合様式は基本的には金属結合と考えられる。

図4には、渡辺らの透過電子顕微鏡による鉄素地上へ

表1 代表的なめっき前処理法

前 処 理 工 程	目 的	備 考
(1)脱脂(浸漬、+/-電解、高速電流反転PR、超音波併用)	有機化合物の除去	
(2)酸洗(浸漬、+/-電解)、ブラスト、エッチング	酸化物除去、スマット除去 表面の粗化	水素脆性 (P),(C)
(3)活性化; ジンケート (Zn) 処理 触媒付与 (Sn, Pd) 処理 逆電解処理、高速電流反転	Zn結晶核の生成 Pd結晶核の生成 酸化物除去、素材の溶解	Al, Mg (P),(C) Crめっき
(4)ストライクめっき; Ni, Cu等	表面清浄、酸化物還元作用、拡散防止、酸素の捕捉、接着剤の役目	難めっき 素材
Fe系素材: (1)→(2)、Cu系素材: (1)→(2)→(4)、 SUS系素材: (1)→(2)→(3)or(4) Al, Mg系素材: (1)→(2)→(3)→(4)、 Ti/タングステン(C)系素材: (1)→(2)→(3)、 ガラス/珪素(P)系素材: (1)→(2)→(3)		

の無電解ニッケルめっき皮膜の断面観察結果を示す¹¹⁾。最近の高分解能透過電子顕微鏡によるめっき皮膜と素地金属界面の観察によると、めっきの初期には素地金属とめっき皮膜とは整合性をとるために、ミスフィット転位やミスフィット双晶などの格子欠陥が形成されることが明らかにされ、素地金属/めっき皮膜界面構造が密着力に大きな影響を及ぼすことが指摘されている。前田らは、めっき皮膜と素地金属との密着力(界面エネルギー)は理論的には両者の間の化学的エネルギーと結晶学的なミスフィットエネルギーによると指摘しているが¹²⁾、実際のめっき素地金属の清浄度及び活性化は完全ではなく、素地金属/めっき皮膜との密着力低下の原因になっている。

ところで、めっき初期析出過程においては、非常に大きなめっき応力が発生することが知られている。すなわち、ある大きさ以上の引張応力が発生した場合にはめっき皮膜ははく離しやすく、同様に大きな圧縮応力が発生した場合にもめっき皮膜に経時ふくれが発生しやすいと考えられているが、密着性との関連については詳細には検討されていない。

次に、水溶液からのめっき過程を電気化学的な観点から見ると、陰極(素地金属)表面では電子によるめっき反応、水素イオンや溶存酸素の還元反応などが起こっている。実際の金属表面は、酸化物層やOHなどの吸着皮膜で覆われているが、めっき反応開始とともにある程度の還元作用を受けるものと考えられる。尾形らによると銅表面のCu₂Oの酸化皮膜が1000Å以下であれば密着力は強いが、それ以上の膜厚になると密着力は低下すると報告している。これは薄い酸化皮膜であれば還元されるが、酸化皮膜が厚くなると十分に還元されないことを示すものと考えられている¹³⁾。工業的にはこうした観点から強塩酸性浴からのニッケルストライクめっきや通常のめっき浴組成濃度を低くし大電流でめっきを行う銀ストライクめっきや銅ストライクめっきなど、各種

図4 透過電子顕微鏡による鉄素地上的無電解Niめっき皮膜の断面観察¹¹⁾

ストライクめっきが密着性改善に著しい効果があることがよく知られている。

図5には、ステンレス上へのニッケルストライクめっきの密着強度に及ぼす電流密度の影響を示す¹⁴⁾。ニッケルストライクめっきの陰極表面還元作用は非常に大きく、また表面を極めて薄く「新鮮な」ニッケルに置き換えるため各種の難めっき素材への密着性の改善に大きな役割を果たしている。ストライクめっきの効果については、最近、珍田らは銀/ニッケルめっき間での耐熱密着性に及ぼす銅ストライクめっきの効果について検討し、銅層が加熱処理により上層銀層から透過拡散してくる酸素の捕捉剤として作用し、下地のニッケルめっき界面の酸化を抑制し、ニッケル表面でははく離を防止できることを報告している¹⁵⁾。

ところで、工業的なレベルで行われているめっき工程で密着性を確保するための対策例については、金属表面

図5 ステンレス上へのニッケルストライクめっきの密着強度に及ぼす電流密度の影響¹⁰⁾

への酸化皮膜の形成が避けられないため、いかにめっき直前に新鮮な金属表面にするかについての工夫がなされている。たとえば、難めっき素材上へのめっき浴組成では、ストライクめっき浴以外にも酸化皮膜が形成しにくいシアン浴あるいはピロリン酸浴も密着性の観点から見直されている。現場的には、前処理浴あるいはめっき浴中への銅イオンなどの不純物の蓄積に起因する置換析出によるめっき皮膜の密着不良をよく経験する。また、酸化皮膜の除去のため短時間の陽極処理や電流反転などの電流波形制御や内部応力の制御も密着性改善に効果的であることがよく知られている。

一方、セラミックスへの無電解めっきの密着性については、逢坂、本間、渡辺らの一連の報告がある^{11), 16), 17)}。図6にそれぞれ素地材料が金属、セラミックス及びプラスチックの場合の各種めっき皮膜のはく離状態を示す¹¹⁾。金属素地上へのめっきでは素地表面の酸化皮膜さえ除去できていれば強固な金属結合により密着性は良好である。しかし、素地材料がセラミックスの場合、初期析出形態の違いにより素材アンカー部への皮膜の入り込みの違いが生じ、密着強度に大きな差が生じることが指摘され、無電解めっき皮膜の密着強度の向上のためには、数100 Å

程度の初期析出過程での皮膜の析出形態を緻密で均一にする必要性が強調されている。また、プラスチックへの無電解めっきの密着性は、樹脂表面の凹凸や隙間によるアンカー効果だけでなく、樹脂表面に存在する極性基も密着性向上に関与していると考えられている¹⁸⁾。

2.5 めっき後処理

密着性改善のために、めっき直後に加熱処理することが行われている。たとえば、無電解ニッケルめっきでは素材別に密着性向上のための熱処理温度(Fe系: 210°C, Cu系: 190°C, Al系: 160°C)が提案されている¹⁹⁾。また、チタンやアルミニウムなどの難めっき素材上へのめっきでは、密着性確保のため不活性雰囲気だけでなく、水素雰囲気や真空中(10^{-5} Torr以上)での加熱処理が行われている。さらにセラミックスやプラスチック上へのめっきでも密着性に及ぼす加熱処理の効果がよく報告されている^{20), 21)}。この加熱処理は、界面に存在する格子欠陥の除去や内部応力の緩和あるいは水素や酸素などの非金属元素の拡散除去を行っている場合と、素材とめっき皮膜界面への適当な反応層の形成を行っている場合に分類できる。後者については、急峻な界面(Interface)から、相互拡散による界面層(Interphase)の形成や傾斜組成(Graded)界面の形成を目的としている。

図7にめっき皮膜と素地金属との界面状態の模式図を示す。めっき皮膜と素地金属との間に界面層が形成されない場合、一方向拡散あるいは相互拡散により適当な厚みの界面層が形成される場合及び、拡散後に化合物層などの拡散反応層が形成される場合に大きく分類できる。界面層の厚みやいずれの界面層構造が密着性によいかは、熱応力やめっき皮膜の力学的性質に依存する。熱応力の観点から見ると、素材とめっき皮膜の熱膨張係数差によるはく離を回避する方法として、素材と最表層めっきの間に熱応力緩和めっき層を設ける方法がある²²⁾。鉄鋼の連続鑄造用鋳型表面へのマルチコーティング(素地 Cu/Ni/Ni-P/Crめっき)としてすでに実用化されている²³⁾。この熱膨張係数の不連続変化を除去する方向には、小見らの耐熱めっきやNSC処理(素地 Cu/Ni/Cr

銅上のFe-Mo合金めっき

アルミナセラミックス上の
無電解Cuめっき皮膜

ポリプロピレン樹脂上の
無電解Ni-Bめっき皮膜

図6 SEMによるめっき皮膜と各種素材とはく離状態の観察¹¹⁾

図7 めっき皮膜と素地金属との界面の状態

/Ni, 840℃×20Hr カロライズ処理) のような傾斜機能めっきがある²²⁾。

一方、銅合金上へのスズめっきのように、めっき直後には密着性が良好であったものが、拡散などの熱的過程を含む金属学的な変化により密着性が低下してはく離する熱はく離の問題がある。深町らは、りん青銅上へのスズめっきについて詳細に検討し、素材とめっき層下部の界面近傍にりん及び酸素の濃化とカーケンドールボイドの生成を認め、この両者が熱はく離の原因であると推定している²⁴⁾。

2.6 めっき表面の密着性

めっき皮膜の密着性については、素材とめっき皮膜との密着性の他に、めっき表面との塗装性²⁵⁾、ゴム接着性²⁶⁾、はんだ付け性及びボンディング性¹⁾などの密着性の問題があるがここでは省略する。

3. 密着性の測定法と問題点

3.1 密着性の測定法

薄膜の素地金属への密着(付着)エネルギーは、薄膜を素地金属から等温可逆的にひきはがすのに必要なエネルギーとして定義され、拡張Fowkes式に基づいて、薄膜の表面自由エネルギーと素地金属の表面自由エネルギーの積の1/2乗から求めることができる²⁷⁾。しかし、工業的には薄膜に力を加えて引きはがすはく離力の大きさ(密着強度)で評価されるため、引きはがしに伴う膜の弾塑性変形エネルギーの寄与が大きく、純粋な密着力が評価されているわけではない。

「密着性」の測定方法としては、JIS H 8504に規定されているように簡易的な曲げ試験、スクラッチ試験や熱試験などから密着試験片の作製が複雑な押出し試験や引張試験まで多数の評価方法が提案されている。これらの破壊試験の中で、より定量的な評価方法としては、垂直引張試験、せん断引張試験、はく離(ピーリング)試験、押出し試験、引抜き試験などがある。しかし、い

れの試験方法についても、試験片の形状、素材の厚み、めっき膜厚、めっき皮膜の軟質・硬質などの機械的性質など適用条件に制限が多い。

3.2 測定上の問題点

表2にはこれまでに定量的と考えられている評価方法によって測定された皮膜と各種素材との密着性のデータをまとめて示す。各種試験方法での測定値の単位はそれぞれ異なり、各種試験方法間での測定値の相関性は低いことがわかる。また、実際のはく離は、図8に示すように素材とめっき皮膜での界面はく離(界面破壊)だけでなく、めっき皮膜中や素材金属内部側ではく離(凝集破壊)及び界面破壊と凝集破壊の混合破壊が起こるために、定量的に密着強度を評価するのは困難である。実際の測定法では、密着界面の結合力(密着力)を測定しているのではなく、密着試験片の破壊強度を測定していることになる。また、密着強度の測定値の定量性を低くしている原因として、表面粗さや表面形状の観点からの議論が少ないことが挙げられる。すなわち、表2に示した密着強度の値は、表面粗さの因子=(真の表面積)/(見かけの表面積)が考慮されずに密着強度が計算されており、密着強度の絶対値の信頼性が低い。今後、密着強度の表示には、はく離個所だけでなく素材表面の形状や粗さの因子の考慮が必要となるであろう。また、密着性の評価については実際の負荷環境に近い環境耐久(クリープ試験、疲労など)試験方法の確立及び超音波、レーザやX線などの応用による非破壊式密着試験方法の開発が望まれる。

4. おわりに

1995年度からの実施が決まった製造物責任法(PL法)により、めっき皮膜の素材への密着性の保証がますます重要になってきた³⁹⁾。めっき皮膜の密着性の問題は、素材別及びめっき皮膜別に、実使用条件下で十分耐え得るレベルに工夫され、ほぼ解決されている。しかし、実

表2 各種素材とめっき皮膜の密着性

素 材	めっき皮膜	密着強度	評価方法
金 属	Feめっき	40.8 Kgf/mm ²	引抜き試験 ⁽²⁸⁾
	SUS	Niめっき	リングシエア ⁽²⁹⁾
	〃	Cuめっき	〃
	Al	Niめっき	はく離試験 ⁽³⁰⁾
	Al陽極酸化	〃	〃 ⁽³¹⁾
	Siウレタン	無電解Ni	垂直引張試験 ⁽³²⁾
高 分 子	ABS	〃	〃
	EP	〃	〃
	強化ナイロン	〃	はく離試験 ⁽³⁴⁾
	PBT	〃	〃 ⁽³⁵⁾
セ ラ ミ ク	96%アルミナ	無電解Cu	垂直引張試験 ⁽³⁶⁾
	〃	無電解Ni	〃
	7%アルミナ	〃	〃 ⁽³⁷⁾
	〃	〃	L字型引張試験
	ITO膜	〃	垂直引張試験 ⁽³⁸⁾

図8 密着性試験後のめっき皮膜と素地金属とはく離状態

使用条件下でのめっき皮膜の密着性を定量的に評価する試験方法については多くの問題が残されている^{(40), (41)}。今後、高分解能透過電子顕微鏡やオージェ電子分光などの表面・界面分析手法によるめっき皮膜／素地金属界面の構造評価技術及びめっき皮膜／素材との界面のはく離状態や表面粗さの因子を考慮した定量的な密着性試験方法の確立が望まれる。

(1994-9-20 受理)

文 献

1) 榎本英彦, 小見 崇; 合金めっき, p.6 (日刊工業新聞社, 1987)
2) 大阪科学技術センター, 日本機械工業連合会; 平成3年度表面改質金属材料の利用促進及び試験評価方法に関する調査研究報告書, p.73 (1992)
3) 水谷嘉之; 金属表面技術, 35, 115 (1984)
4) 日本表面処理(めっき)機材工業協会編集委員会; 実務表

面技術, 32, 373 (1985)
5) 全国鍍金工業組合連合会; 昭和59年度活路開拓調査指導事業報告書 新素材へのめっき技術の開発と合金めっきの新しい用途開発, p.4 (1985)
6) 齊藤いほえ; 実務表面技術, 33, 286 (1986)
7) 西澤 晃, 青江徹博; 実務表面技術, 33, 311 (1986)
8) 日本プレーティング協会; 実用めっき(Ⅲ), p.277 (横書店, 1988)
9) 大久保敬吾; 長野県工試63研究報告, p.75 (1988)
10) W. Cochrane; *Proc. Phys. Soc.*, 48, 723 (1936)
11) 渡辺 徹; 金属表面技術, 37, 440 (1986); 40, 1221 (1989); 41, 351 (1990); 41, 652 (1990)
12) 前田正雄; 金属表面技術, 31, 255 (1980)
13) 尾形幹夫; 金属表面技術, 31, 317 (1980)
14) 全国鍍金工業組合連合会; 昭和59年度活路開拓調査指導事業報告書 新素材へのめっき技術の開発と合金めっきの新しい用途開発, p.105 (1985)
15) 珍田 聡, 吉岡 修; 表面技術, 45, 78 (1994)
16) 逢坂哲彌, 田宮幸広, 内藤和久, 坂口 香; 表面技術, 40, 834 (1989)
17) 本間英夫, 水島信也; 金属表面技術, 33, 380 (1982)
18) 本間英夫; 実務表面技術, 33, 484 (1986)
19) JISハンドブック 金属表面処理, p.247 (日本規格協会, 1992)
20) 澤井秀夫, 逢坂哲彌; 表面技術, 42, 888 (1991)
21) 矢島勝司, 林 博行; 金属表面技術, 26, 71 (1975)
22) 小見 崇; 表面技術, 42, 881 (1991)
23) 岡田義夫; 実務表面技術, 28, 202 (1981)
24) 深町一彦, 川内 進; 表面技術, 42, 1026 (1991)
25) 平松 実, 草野文男, 小見 崇, 川崎仁士; 金属表面技術, 37, 87 (1986)
26) 平松 実, 川崎仁士, 小見 崇, 中山 豊; 表面技術, 40, 766 (1989)
27) 金原 繁, 馬場 茂; 表面技術, 41, 485 (1990)
28) 長谷川嘉雄, 花崎伸作, 大曲伸一; 金属表面技術, 37, 551 (1986)
29) J. W. Dini, J. R. Helms; *Plating*, 57, 906 (1970)
30) A. E. Wyszynski; *Trans. Inst. Met. Fini.*, 58, 34 (1980)
31) H. J. Wittrock; *Plating and Surface Fini.*, 67, 44 (1980)
32) 渋谷智徳, 本間英夫; 金属表面技術, 37, 563 (1986)
33) 山口章三郎; 実務表面技術, 31, 2 (1984)
34) 田村 勉; 実務表面技術, 33, 514 (1986)
35) 中村清一; 実務表面技術, 33, 507 (1986)
36) 逢坂哲彌, 中島英治, 田宮幸広, 小岩一郎; 表面技術, 40, 573 (1989)
37) H. Honma, K. Kanemitsu; *Plating and Surface Finishing*, 74, 62 (1987)
38) 久保井義夫, 徳田勇二; 表面技術協会第74回講演大会要旨集, p.8 (1986)
39) 矢部 賢; 第51回表面技術アカデミック研究会討論会講演概要, p.24 (1993)
40) 矢部 賢; 実務表面技術, 30, 332 (1983)
41) 岸 松平; 実務表面技術, 31, 408 (1984)