Al 単結晶表面上へのジンケート処理と 無電解 Ni-P めっき

中田 毅*, 和田一郎**, 今井八郎*, 池島賢司***,
井上晃一郎**, 渡辺 徹****

Zincate Treatment and Electroless Ni-P Plating on Al Single-Crystal Surface

Takeshi NAKATA*, Ichiro WADA**, Hachiro IMAI*, Kenji IKESHIMA***,
Kouichiro INOUE** and Tohru WATANABE****

Zincate treatment and electroless Ni-P plating were conducted on the {100}, {110} and {111} surfaces of Al single crystal produced using the Bridgman method. The deposition morphology of Zn particles and Ni-P film were studied through SEM observation and different crystallographic orientation. Once deposition of Zn reached a certain level, it increased only negligibly there after. Zn particles deposited after the second zincate treatment were refined and made homogeneous by dissolution in immersion in HNO₃ solution after the first zincate treatment. It was recognized that convex objects were observed on the surface after Zn particle dissolution, and also deposited on the top of convex objects by the second zincate treatment. The differences in convex objects were recognized on the crystal surface of the Al single crystal. Observation of the plating layer surface morphology showed the {111} surface to have the most homogeneous, smoothest surface.

Key Words Single Crystal, Zincate Treatment, Electroless Ni-P Plating, Crystallographic Orientation, Hard Disc

1. 緒 言

現在、磁気ハードディスクの基板材料には多結晶 Al 合金圧延板が使用されている。しかし圧延板は圧延集合組織を持つため材料異方性を有しており、圧延方向によって機械的性質が異なる^{1), 2)}。このような圧延板上にめっきを施すと、めっきの応力によって圧延方向または直角方向に歪みが発生する可能性がある。さらに結晶粒界に関するノジュール³⁾(異常小突起)や、個々の結晶方位の違いによるめっき膜の不均一性などの問題も磁気ハードディスクの性能向上には考慮せねばならない点である⁴⁾。従来めっき膜の応力やノジュール、めっきの均一性の問題に対しては主にめっき浴の改良やめっき条件の工夫などによって対処してきた。本研究ではこれらの問題に対して基板材料に注目して検討を行った。即ち本研

究では粒界のない、また結晶異方性について考えやすい単結晶 Al 板を用いることにより、それらの問題について検討を行った。

本研究では Al 単結晶を自作し、その単結晶から {100}, {110}, {111} 面の各結晶面を得、それらの面にジンケート処理ならびに無電解 Ni-P めっきを施し、Zn および Ni-P めっき膜の析出状況の観察を行い、結晶面の違いに起因するそれらの成長過程の特徴を検討したものである。

2. 実験方法

図 1 に本研究で行った実験のプロセスを示す。

A は電解研磨を行った試料に 15, 30, 45 秒の各時間第一ジンケート処理を行った。

B は電解研磨後、30 秒間第一ジンケート処理を行った試料に、続いて第二ジンケート処理を 30 秒間行った。

C は電解研磨後、30 秒間第一ジンケート処理を行った試料を一旦硝酸で溶解し、その後第二ジンケート処理を 30 秒間行った。

D は C のプロセスの後に 2, 10, 30, 60 分間無電解 Ni-P めっきを行った。

E は B のプロセスの後に 2, 10 分間無電解 Ni-P めっきを行った。

以上の工程を行った後、すべての試料に対し SEM 観察を行った。次にそれぞれの処理方法について示す。

* 芝浦工業大学 工学部 (〒108 東京都港区芝浦 3-9-14)
Fac. of Eng., Shibaura Inst. of Tech (3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108)

** 芝浦工業大学 大学院 (〒108 東京都港区芝浦 3-9-14)
Graduate School, Shibaura Inst of Tech. (3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108)

*** 芝浦工業大学 大学院 [現 メルテックス㈱ (〒330 埼玉県大宮市吉野町 2-1)]
Graduate School, Shibaura Inst of Tech [Present Address Meltex Inc (2-1, Yoshino-cho, Ohmiya-shi, Saitama 330)]

**** 東京都立大学 工学部 (〒192-03 東京都八王子市南大沢 1-1)
Fac. of Eng, Tokyo Metropolitan Univ (1-1 Minami-osawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-03)

Fig. 1 Procedure of zincate and electroless plating for the specimens.

2. 1 素地単結晶の作製

Al 単結晶はブリッジマン法⁵⁾によって $\phi 50 \times 300$ mm のロッド状のものを作製した。これを背面反射ラウエ法により {100}, {110}, {111} 面の3種類の面を方位調整し、精密切断機によって切り出して基板材料とした。切り出した基板は楕円形で、これをさらに6等分して扇形の試料とした。この試料はエメリー紙およびバフで研磨後、Jacket 液で電解研磨を行い、酸化皮膜や加工変質層を除去する⁶⁾とともに平滑な鏡面状の表面とした。

2. 2 ジンケート処理

ジンケート処理はジンケート液として市販の浴 (上村工業(株)製 AD-3-1F 3X) を用い、500mL ビーカー中で行った。実験はまず、電解研磨を行った各面の試料に第一ジンケート処理を15, 30, 45秒間の各時間行い、処理時間の変化に伴うZnの析出状態について検討した。次に第二ジンケート処理についても実験を行ったが、一般には第一ジンケート処理後、第二ジンケート処理の前に硝酸 (50% HNO_3) で一旦Znを溶解する処理 (30秒) を行う。本実験ではその硝酸処理の効果についても検討した。その際の第一ジンケート処理は30秒間である。これら得られた試料はSEMによってZn粒子の析出状態を観察した。これらいずれの実験も結晶面の違いおよび処理条件の違いについて比較検討を行った。

2. 3 無電解 Ni-P めっき

各種ジンケート処理を行った試料について無電解 Ni-P めっきを行い、その表面形態をSEM観察によって検討した。浴温は363Kである。無電解 Ni-P めっきは硝酸溶解をしていない試料は2, 10分間、硝酸溶解をした試料については2, 10, 30, 60分間行った。無電解 Ni-P めっき液は基本的には塩化ニッケルに次亜りん酸を用いた浴⁷⁾で市販の液 (上村工業(株)製 ニムデンHDX) である。めっき中は浴中に N_2 ガスを吹き込むことによ

Fig. 2 SEM images of {100}, {110} and {111} surfaces treated with the first zincate process for 15, 30 and 45s.

り、液中の酸素を排出するとともにかく拌を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 ジンケート処理

Al 単結晶の {100}, {110}, {111} 面の各試料に15, 30, 45秒間第一ジンケート処理を行った表面のSEM写真を図2に示す。白く粒状に見える部分がZn粒子で、黒く見える部分がAl素地である⁸⁾。3種類の結晶面でそれぞれZn粒子の析出状態が異なる。{100} 面では異なった大きさの粒子が析出し、他の2面に比べて析出が疎である。また {110} 面では10 μm 程度の大きさの粒子と、それよりも小さな粒子が密にAl素地を覆っている。{111} 面では5 μm 以下の粒子が密に析出しているのが見られる。

ジンケート処理の時間で比較した場合、これら3面に共通していることは、15秒間と30秒間のジンケート処理では処理時間とともにZn粒子の析出量が多くなるが、30秒間と45秒間では析出量にほとんど差は見られない。このことからジンケート処理を30秒以上行ってもZn粒子の析出はある一定量から増加せず、本実験で用いたジンケート浴では処理時間は30秒で十分であるといえる。

次に第二ジンケート処理を行うが、一般には第一ジンケート処理によって析出したZn粒子を硝酸により溶解した後に第二ジンケート処理が行われる。しかしここではその硝酸溶解を行わずに続いて第二ジンケート処理を施す実験も行った。その結果を図3に示す。図に示すように第二ジンケート処理後のZn粒子の析出状況は第一ジンケート処理後の状況と変わっておらず、疎な状態になっている。また第一ジンケート処理で析出した大きなZn粒子を覆うようにさらに成長している。さらに、

Fig. 3 SEM images of {100}, {110} and {111} surfaces treated with the first zincate process (a), and after the second zincate process without the dissolution process using HNO_3 solution (b).

Fig. 5 SEM images of {100}, {110} and {111} surfaces after the dissolution process (a), and photographs of pit appeared Al surface after etching by HF solution (b).

Fig. 4 SEM images of {100}, {110} and {111} surfaces treated with the second zincate process without dissolution process using HNO_3 solution (a) and with the dissolution process (b), after the first zincate process.

素地上にも新たに微細な Zn 粒子が析出していることも確認された。

図 4 (a) に各結晶面に第一ジンケート処理を行った後に硝酸で Zn を溶解せず、直ちに第二ジンケート処理をした表面の SEM 写真を、また図 4 (b) には第一ジンケート処理後に硝酸で Zn を溶解し、次に第二ジンケート処理を行った表面を示す。図 4 (a) において {100} 面およ

び {110} 面では粒子サイズが不均一であったものが、図 4 (b) では均一化が促されている。また {111} 面では一度硝酸で Zn を溶解した後に第二ジンケート処理を行ったものの方が、Zn の析出粒子は微細で均一になっている。このことから第一ジンケート処理後の硝酸による Zn 粒子の溶解は、第二ジンケート処理で析出する Zn 粒子を均一にする効果があるといえる。

次に図 5 (a) に第一ジンケート処理後に硝酸で Zn 粒子を溶解した Al 単結晶の表面を示す。この写真から Al 素地上にかなりの凹凸が確認できる。この凹凸の形状は 3 面各々で特徴的で、{100} 面は正四角錐、{110} 面は複雑ではあるが四角錐、{111} 面は正三角錐である。この凸部の形は図 5 (b) に示した Al のエッチング時に形成されるエッチピット（凹形）と同じであり、Al の溶解によって結晶学的に表面エネルギーの低い {111} 面が表面に現れたものと考えられる。一般に原子密度の大きい結晶面ほど溶解に対して不活性である⁹⁾。Al は面心立方構造であることから {111} 面が原子密度が最大であり、もっとも不活性である。ジンケート処理のような置換反応の際に生ずる溶解においても同様であると考えられる。つまり原子密度に起因する溶解に対する活性の違いが、結晶面による析出形態の違いを生じさせる一因になっていることが考えられる。そして溶け出した Al の当量に相当する分だけ Zn 原子が置換析出し、Zn の結晶粒子を形成させる。その Zn 粒子はこれらの凸上に析出していたものと考えられる⁹⁾。

{100} 面では、この凸部の数が他の結晶面に比して少ない。このことから {100} 面上では一つの凸上に Zn

粒子が多量に析出した結果、一つが $10\mu\text{m}$ 程度の粒子が疎に形成されていたと考えられる。これに対し、 $\{111\}$ 面では凸部が比較的多く、密に存在している。その結果として Zn 粒子は密で均一な析出形態をとったと考えられる。また $\{110\}$ 面ではこれら二つの面の中位的な析出密度となっている。つまりジンケート処理において Al の溶解状態が、析出する Zn 粒子の密度や均一性を決めると考えられる。

3. 2 無電解 Ni-P めっき

図 6 (a) に第一ジンケート処理後、硝酸溶解をせずに第二ジンケート処理を続けて行った試料に 2 分間無電解 Ni-P めっきを施した表面を示し、図 6 (b) には 10 分間無電解 Ni-P めっきを施した表面を示す。

めっき膜の表面は 3 種類の面でそれぞれ異なった形態を示している。特に 10 分間めっき後 (b) ではいずれもノジュール状の Ni-P が見られる³⁾。 $\{100\}$ 面では $1.5\mu\text{m}$ 程度のノジュールが疎らに析出しており、その周囲に微細なノジュールも析出している。粗大なノジュールは、数個のノジュールが集合し $3\mu\text{m}$ 程度に成長している。また、 $\{110\}$ 面ではさらにノジュールの形状が疎らである。またそれらの大きなノジュールは粗大に析出しており、めっき膜は均一ではない。しかし $\{111\}$ 面は他の 2 面に比べて微細である。以上のように Ni-P めっき膜の表面状態は図 3 の第二ジンケート処理後の Zn 粒子の分布状況と同様の傾向になっている。次に図 7 に第一ジンケート処理後、Zn 粒子を硝酸で溶解し、第二ジンケート処理を行った試料に無電解 Ni-P めっきを施した表面を示す。

Fig. 6 SEM images of $\{100\}$, $\{110\}$ and $\{111\}$ surfaces after the electroless Ni-P plating for 2 min. (a) and 10 min. (b) after the second zincate process without the dissolution process.

Fig. 7 SEM images of $\{100\}$, $\{110\}$ and $\{111\}$ surfaces after the electroless Ni-P plating for 2 min. (a), 10 min. (b), 30 min. (c) and 60 min. (d) after the second zincate process with the dissolution process.

これらの写真を比較すると、10 分間めっき以降では Al のそれぞれの結晶面でノジュールそのものの形や分布にそれほど差異は見られない。しかし硝酸溶解を行っていない図 6 のものに比べて図 7 の方が全体的に均一な表面を形成している。特に $\{100\}$ 面でその傾向は大きい。これに対し $\{111\}$ 面ではノジュールは非常に緻密で均一に形成されている。

さらにめっき時間を 30 分、60 分と長くすると、めっき時間の経過とともにノジュールが大きく成長していく過程が見られる。特に $\{100\}$ 面にそれが顕著に現れ、10 分間めっきで $1.5\mu\text{m}$ 程度であったノジュールが 60 分間めっきでは $10\mu\text{m}$ 程度にまで成長している。このような傾向は各面とも同様であるが、めっき膜そのものはジンケート処理の時と同様、 $\{111\}$ 面で最も均一な表面が得られた。

3. 3 ジンケート処理および無電解 Ni-P めっき工程の考察

図 8 に第一ジンケート処理 (a)、続いて硝酸溶解を行わないで第二ジンケート処理を行ったもの (b)、さらに無電解 Ni-P めっき (c) の各工程の同一場所での SEM 観察写真を示す。図中の矢印が同一場所を示している。但しこれらに関しては SEM 観察の際、各工程直後に試料が高真空環境下に置かれるため、上述した一連の工程よりも表面活性度に変化が生じていることが考えられる。ここではあえてそれらを考慮せず析出形態の変化を観察した。まず第一ジンケート処理によって Zn 粒子が析出し、第二ジンケート処理によって第一ジンケート処理で析出した Zn 粒子が少し粗大化し、そして無電解 Ni-P めっきで、析出した Zn 粒子が溶解しその残った凸部が

らそれを覆うように Ni-P めっき膜が成長していく様子がわかる。

この図8の写真および前述した図4, 図7などから, Al単結晶への還元 Ni-P めっき膜の成長過程は図9の模式図に示すように進行していくと考えられる。Al単結晶試料の表面を電解研磨で鏡面とし(1), 第一ジンケート処理で Al が溶解し, それに変わって溶解した Al の当量分だけ Zn 原子が置換析出する(2)。Zn は溶け残った Al 素地上に析出し, 処理時間とともに成長する(3)。しかし図2で示したように, およそ30秒以上ジンケート処理を行っても Zn の析出量および大きさに変化が見られない。これは第二ジンケート処理によって置換析出する Zn 原子は先の Zn 粒子に重なるように析出し大きくなるが, ある程度大きく成長した粒子は脱落している可能性がある。しかし第二ジンケート処理の前に第一ジ

ンケート処理で析出した Zn 粒子を硝酸溶解すると(4'), Al 表面には多少の凹凸が形成されるが, 活性状態の均一な表面が現れ, そのために第二ジンケート処理を行った時に(5'), Al 素地上にあらためて均一で微細な Zn 粒子が析出すると考えられる。これは Al 表面は第一ジンケート処理の前は活性な部分と不活性な部分が不均一な状態であったものが, 第一ジンケート処理とその硝酸溶解によって均一状態となるためと考える。そのため第二ジンケート処理によってあらためて析出する Zn 粒子の大きさおよび分布とも均一になると考えられる。

そして Zn 粒子が均一に析出した Al 基板を無電解 Ni-P めっき浴に入れると, Zn 粒子が溶解し, その部分(厳密にはその極めて近傍)に Ni が置換析出し, 続いて Ni-P めっきが Ni を触媒としながら還元析出してめっき膜が形成される(6')^{10), 11)}。このようなことから Ni-P めっき膜の状態はジンケート処理の Zn 粒子の分布状態に依存する。

4. 結 論

Al 単結晶を作製し, {100}, {110} および {111} 面の3種類の特徴的な結晶面にジンケート処理ならびに無電解 Ni-P めっきを行い, それらの析出状態について検討した。その結果, 以下のことが分かった。

- (1) 第一ジンケート処理後の硝酸溶解工程は第二ジンケート処理で析出する Zn 粒子を微細で均一にする効果がある。
- (2) 無電解 Ni-P めっきの均一性は, ジンケート処理により得られる Zn 粒子の析出の均一性に影響される。

Fig. 8 SEM images of the same site in surface treated by each processes.

- (a) After the first zincate process for 30s.
- (b) After the second zincate process for 30s.
- (c) After the electroless Ni-P plating for 2 min.

Fig. 9 Schematic diagram of variation on the surfaces morphology.

(3) ジンケート処理および無電解 Ni-P めっき工程で得られるめっき膜の表面形態は結晶面によって異なり, {111} 面で最も均質で平滑なめっき表面が得られた。

(4) ジンケート処理並びに無電解 Ni-P めっきにおいて, 純 Al 単結晶の結晶異方性が確認できた。またこれら異方性は結晶学的な表面エネルギー, 即ちそれらの起因と思われる原子密度が大きな影響を与えていることが考えられる。

本研究を遂行するにあたり, 多大なご援助を賜りました三菱アルミニウム㈱に深謝いたします。

(Received February 27, 1997; Accepted May 19, 1997)

文 献

1) 飯島万寿男; 磁気テープ・ディスク & 光ディスクの新展開

- と需給動向, p. 121 (総合包装出版㈱, 1987)
- 2) 渡辺 徹, 中田 毅; 表面技術, **45**, 1100 (1994)
- 3) 田代雄彦, 千葉国雄, 福田 豊, 中尾英弘, 渡辺 徹; 表面技術, **47**, 349 (1996)
- 4) 渡辺 徹; 金属表面技術, **37**, 440 (1986)
- 5) 堂山昌男; 単結晶, p. 3 (内田老鶴圃, 1990)
- 6) 加瀬敬年; 最新めっき技術, p. 28 (産業図書㈱, 1983)
- 7) 神戸徳蔵; 無電解めっき, p. 13 (横書店, 1984)
- 8) 田代雄彦, 千葉国雄, 福田 豊, 中尾英弘, 本間英夫; 表面技術, **45**, 720 (1994)
- 9) 大谷南海男; 金属表面工学, p. 8 (日刊工業新聞, 1969)
- 10) 渡辺 徹; 表面技術, **41**, 346 (1990)
- 11) 田村忠義; 金属秋季臨時増刊号, p. 18 (アグネ, 1978)