LiOH ベースのジンケート溶液中における アルミニウムの2回ジンケート前処理

安住和久*, 由桐拓真*, 瀬尾眞浩*, 田代雄彦**, 川島 敏**

Double Zincate Pretreatment of Al Alloy in a LiOH-based Zincate Solution

Kazuhisa AZUMI*, Takuma YUGIRI*, Masahiro SEO*, Katsuhiko TASHIRO**
and Satoshi KAWASHIMA**

A double zincate pretreatment of Al for plating was investigated in a LiOH-based zincate solution. The zinc deposition rate from the LiOH-based zincate solution was lower than that from NaOH or KOH-based solutions, resulting in decreased deposition of Zn and dissolution of the Al substrate. This phenomenon was interpreted as a large coordination number for water molecules to bond with Li^+ ions compared to Na^+ and K^+ in the zincate solutions. For a LiOH-based zincate solution at a concentration near the solubility limit of water, the concentration of free water molecules decreases due to a strong restriction around Li^+ ions. This situation results in a decrease of the activity coefficient of OH^- which leads to dissolution of the Al substrate, and decreases the coordination number for water molecules in relation to $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ions to accelerate the electron transfer from and Zn deposition on the Al substrate. Addition of $\text{Fe}(\text{III})$ ions to the LiOH-based zincate solution increased the rate of Zn deposition, suggesting that the co-deposition of Fe obstruct the growth of Zn deposition and results in imperfect insulation of the Al substrate by Zn deposition.

Key Words: Aluminum, Plating, Double Zincate, LiOH

1. 緒 言

Al 合金に対するめっき前処理として、Al 表面を Zn で置換することによりめっきに適した均一な表面状態を得る2回ジンケート法が用いられている^{1)~7)}。すなわち、不均一な酸化皮膜や合金成分、研磨跡などに由来する表面不均一性を有する Al 合金に対して1回目のジンケート処理を行い、いったん析出した Zn を硝酸溶液中で溶解した後、2回目のジンケート処理で均一な厚さの Zn 析出層を得る。このとき Al 表面は高濃度のアルカリおよび酸により上述の不均一性が溶解除去されるとともに、Zn で表面が被覆されることにより高アルカリのジンケート溶液中における Al の溶解が抑制される。ジンケート処理では、めっき層に対するアンカー性の良い均一な Zn 析出層を得るとともに、表面粗度の増加や廃液処理の負担となる過剰な Al 溶解を抑制するために、濃度、液温、処理時間などの運転条件の管理が極めて重要である。通常ジンケート溶液は NaOH をベースとし、ZnO および各種の金属イオンおよび錯化剤などの添加

剤を溶解させたものが用いられる⁴⁾。これら溶液の組成は膨大な実験結果の蓄積と現実のめっきプラントの運転実績により決定されてきたものである。

ハードディスクの記録密度が年々増加し、その結果 Al 合金基板を用いたディスク材の平坦性や欠損などに対する要求水準が高くなり、機械研磨に先立つめっき仕上り段階での一層の品質向上が求められてきている⁶⁾。また蒸着で作製した Al 薄膜に対するめっきなど、応用分野も広がっている。こうした背景から、筆者らはジンケート処理の特性をより広範に評価するため、NaOH 以外のアルカリ水溶液を用いて Al のジンケート処理を行った。その結果、LiOH ベースのジンケート溶液中でユニークな性質が見られたので報告する。

2. 実 験

試料には純度 99.999% の Al 板を用いた。試料を適当な大きさに切断後アセトン中で超音波洗浄し、乾燥後表 1 に示したジンケート溶液に所定の時間浸漬して置換反

Table 1 Composition of zincate solutions.

Type	Base/g dm ⁻³	ZnO/g dm ⁻³	additive/g dm ⁻³
A	LiOH•H ₂ O, 240	49	non
B	LiOH•H ₂ O, 80	16	non
C	LiOH•H ₂ O, 240	49	FeCl ₃ •6H ₂ O, 2 potassium sodium tartrate, 6
D	NaOH, 230	50	non
E	KOH, 321	50	non

*北海道大学大学院 工学研究科 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Graduate School of Eng., Hokkaido Univ. (N 13 W 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

**メルテックス(株) 研究部 (〒330-0031 埼玉県大宮市吉野町2-3-1)

Research and Development Dept., Meltex Inc. (2-3-1, Yoshino-cho, Omiya-shi, Saitama 330-0031)

応を行った。その後試料を純水およびエチルアルコールで洗浄・乾燥させ、体積濃度 50% の HNO_3 溶液に浸漬して析出した Zn を溶解した。これをエチルアルコールで洗浄・乾燥したあと、ふたたびジンケート溶液に浸漬して 2 回目の置換反応を行った。試料の浸漬中は溶液をかく拌した。なおジンケート溶液は、 LiOH の最大溶解度程度⁹⁾ に調整したものを溶液 A とし、これを 1/3 に希釈したものを溶液 B、また他の溶液は溶液 A と同程度のアルカリ濃度および ZnO 濃度となるように調整した。置換反応時における試料の質量変化測定には電子天秤(島津製作所製 AG 245 型、感度 0.01 mg)、置換反応中の浸漬電位測定にはデジタルボルトメータ(Keithley 社製 2000 型)とコンピュータ(Apple Computer 社製 Macintosh SE/30 型)、表面観察には FE-SEM(日本電子社製 JSM-6300 F 型)を用いた。なお、浸漬電位測定は Zn を参照電極として、V vs. Zn として表記した。実験はすべて室温(約 23°C)で行った。なお、測定方法および実験装置の詳細に関しては前報^{2),3)} に記した。

3. 結果および考察

3. 1 置換反応速度のアルカリ種に対する依存性

ZnO を含む LiOH 、 KOH および NaOH ベースのジンケート溶液中における第 1 および第 2 ジンケート処理中の Zn 析出量を図 1 a に示す。第 1 ジンケート処理における Zn 析出は第 1 段階の停滞、第 2 段階の速い析出、析出速度の低下した第 3 段階に分かれる。前報²⁾において、これらの各段階は表面酸化物皮膜が化学溶解する第 1 段階、下地 Al が現れて溶解し、置換析出した Zn で順次覆われて行く第 2 段階、表面がほとんど Zn で覆われるが、下地からの Al 溶解が継続している第 3 段階として解釈された。また第 2 ジンケート処理においては、浸漬直後から第 1 ジンケート処理の第 3 段階に相当する速度で Zn 析出が起こる。図 1 a では、溶液 D(NaOH) および溶液 E(KOH) 中では同様な Zn 析出挙動を示し、また第 3 段階において Zn 析出が持続しているが、溶液 A(LiOH) 中では第 2 段階の開始に遅れが見られ、また約 60 s 以降の第 3 段階では Zn 析出速度が非常に小さいことがわかる。第 2 ジンケート処理時でも同様に、溶液 A 中における Zn の析出速度は他の溶液中よりも小さい。

図 1 b に示したジンケート処理中の浸漬電位は、第 1・第 2 段階では卑側にシフトし、第 3 段階では $-10 \sim -18 \text{ mV}$ 付近に落ち着くが、溶液 A 中では他の溶液に比べて電位の変化に遅れのあることが明瞭である。これは、溶液 A 中における Al 酸化物皮膜および Al の溶解速度が他の溶液中よりも遅いためであろう。

このように、 LiOH ベースのジンケート溶液中における Zn 析出挙動は、 NaOH および KOH ベースのジンケート溶液とはかなり異なる。そこで LiOH ベースの

Fig. 1 Zn deposition on Al (a) and immersion potential (b) during the 1st and the 2nd zincate processes in zincate solutions A, D, and E as a function of immersion period.

ジンケート溶液中の挙動をさらに詳細に調べた。図 2 に溶液 A、B、C 中におけるジンケート処理の結果を示す。図 2 a の質量変化では、溶液 A 中における Zn 析出量は LiOH および ZnO 濃度が相対的に小さい溶液 B 中よりも小さい。アルカリ濃度が高くなると Zn 析出量が低下することは以前より報告されている⁹⁾。これは高アルカリ濃度では置換反応速度が増加し、短時間で Al 表面が Zn で被覆されて Al 溶解が抑制されるためと思われる。Fe(III)を含む溶液 C 中では第 1 および第 2 ジンケート処理ともに置換反応速度が大きかった。また、図 2 a の浸漬電位変化では、溶液 C 中の第 1 ジンケート処理において、浸漬後約 30 s までの電位が溶液 A よりも貴側であった。こうした違いは、Fe の酸化還元電位 ($E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V vs. SHE}$) が Zn ($E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V vs. SHE}$) よりも貴であることから、置換反応中に Al 上および Zn 上に Fe が析出し、試料の表面状態を変えるためと思われる¹⁾。筆者らは EDS 測定より Zn 上に Fe が共析することを確認している³⁾。析出した Fe は Zn 析出物をち密化して無電解 Ni めっき層に対するアンカー効果を高め、基板とめっき層との密着性

Fig. 2 Zn deposition on Al (a) and immersion potential (b) as a function of immersion period during the 1st and the 2nd zincate processes in zincate solutions A, B, and C.

を向上させる作用があるとされる^{1),10)}。Robertsonら¹⁰⁾は、NaOHベースのジンケート溶液中にFe(III)が含まれるとAl溶解反応の過電圧が大きくなり、結果的にZn析出反応との混成電位が貴側にシフトすることを報告したが、これはおそらくAl上に析出したFeがAlの溶解反応に影響を与えたためであろう。Fe(III)は、後のSEM像に示すように、LiOHベースのジンケート溶液中におけるZnの析出形態にも影響を与えている。

3. 2 置換反応時のAl表面SEM像

図3に溶液A中で所定の時間ジンケート処理した際のAl表面のSEM像を示す。16s程度までは表面の所々に微小なZn粒子が見られる。32sでは全面が微小なZn粒子で覆われ、この状態は128sでもそれほど変わらない。前報^{2),3)}で、NaOHベースのジンケート溶液中における第1ジンケート処理時では、Al表面にさまざまなサイズのZn粒子が成長する様子を示した。これに対してLiOHベースの溶液A中では、置換反応量が小さいために大きなZn粒子の成長が見られない。また60s以降の置換反応速度が極めて小さいことから、析出したZnは下地Al表面をほぼ完全に被覆していると推

Fig. 3 SEM images of Al surface after the 1st zincate process for (a,b) 16 s, (c,d) 32 s and (e,f) 128 s in zincate solution A.

Fig. 4 SEM images of Al surface after Zn stripping for 30 s in 50 volume% HNO₃ solution (a,b), 2nd zincate process for (c,d) 1 s and (e,f) 32 s in zincate solution A following the 1st zincate process for 60 s.

Fig. 5 SEM images of Al surface after the 1st zincate process for (a,b) 16 s, (c,d) 32 s and (e,f) 128 s in zincate solution B.

Fig. 6 SEM images of Al surface after Zn stripping for 30 s in 50 volume% HNO_3 solution (a, b), 2nd zincate process for (c, d) 1 s and (e, f) 32 s in zincate solution B following the 1st zincate process for 60 s.

定される。

第1ジンケート処理を60s行った後に試料を硝酸水溶液に浸漬してZnストリッピングを行い、続いて第2ジンケート処理を行った際のSEM像を図4に示す。Zn溶解後の表面にはAl溶解跡が見られる。この表面は酸化皮膜が非常に薄いため、第2ジンケート処理開始後ただちに置換反応が開始し、1s程度でかなりのAl表面がち密なZn析出層で被覆されている様子がわかる。

図5に、Fe(III)を含む溶液C中で第1ジンケート処理を行った際のSEM像を示す。溶液C中では第3段階でも置換反応が持続するため、128s後では試料全面でZn粒子が成長している。しかし前報²⁾で示したNaOHベースのジンケート溶液の場合と比較してZn粒子のサイズが均一化しており、また平板的な形状のZn粒子が目立つ。Feの共析がZnの結晶成長を妨げることは前述したが、その機構としてRobertsonら¹⁰⁾は、ジンケート溶液中のFe(III)がZn粒子端を置換溶解することによりZnの成長を抑制してZn粒子を微細化とした。図5fのZn粒子の端がいくぶん丸くなっているのは、このようなFe(III)によるZn粒子端の溶解による可能性がある。しかしながら、LiOHとNaOHでZn粒子の形状が異なる理由は不明である。図2に示したように、溶液C中で第3段階でも置換反応が持続するのは、浸漬初期にAl表面に析出したZnの成長がFe析出

によって妨げられたために下地Al表面が完全に被覆されなかったためであろう。いったん下地Alに溶解穴があいてその上をZn粒子が覆うと、溶液バルクからの $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ が下地Alに到達できなくなり、溶解が持続する³⁾。第2ジンケート処理時においても、Znは微細な粒子状に析出しており、溶液Aとは異なる析出形態となった。

3. 3 LiOH ベースのジンケート溶液中で置換反応速度が異なる理由

上に示したようなジンケート溶液による置換反応挙動の相違は、アルカリ金属イオン種のどのような違いによってもたらされるのであろうか。水に対するLiOHの溶解度はKOHあるいはNaOHに比べてかなり小さい(表2)。これらの溶質の最大溶解度を決める因子は溶媒和能、すなわち各アルカリ金属イオンが溶解状態を維

Table 2 Solubility of alkaline species to water at 273 K and coordination number of H_2O molecular at maximum concentrations.

	Solubility g/100g H_2O	H_2O coordination number
NaOH	53.3	1.94
KOH	54.2	2.63
LiOH	11.14	10.60

Fig. 7 Schematic representation of structure of aqueous solutions containing (a) LiOH and (b) NaOH at a concentration near the maximum solubility of LiOH.

持するの最低限必要な水分子の配位数であろう。表2に各溶質の最大濃度における水分子の予想される配位数を示した。イオン径の小さな Li^+ の配位数が最も多い。別な表現を使うと、 Li^+ は配位子として自身の周囲に拘束している水分子が最も多い。本研究で用いた溶液AはLiOHがほぼ最大濃度である。すなわち、溶液Aではほとんどの水分子が Li^+ に配位して拘束されている状態にあると推定される。これに対して溶液D、EではNaOHあるいはKOHが最大濃度に満たないため、配位水分子のほかに自由水分子が相当程度存在していると思われる。この様子を図7aに模式的に示した。

さて、このような水の構造が置換反応にどのような影響を与えるであろうか。濃厚LiOH水溶液では、水の構造化にともない OH^- の活量係数が低下するため、Al酸化物およびAlの溶解速度が低下する。実際溶液Aと同濃度のLiOH水溶液中におけるAlの溶解速度を測定すると、NaOH水溶液中の0.6倍程度であった。これは図1、2に示した溶液A中における置換反応の遅れを説明するものである。また、溶液A中では第1ジンケート処理の第3段階において下地Alがほぼ完全にZnで被覆されて置換速度が低下することから、溶液A中ではいったん金属Al表面が露出するとZnの析出が迅速に起こると推定される。水溶液中の Zn(OH)_4^{2-} には水分子が配位していると思われるが、これがAl表面に到達して析出するためには、配位している水分子を押し退けて電子移動が可能な距離まで接近しなければならない(図7b)。一方濃厚LiOH水溶液中では自由水分子の濃度が少ないため Zn(OH)_4^{2-} に配位することができず、 Zn(OH)_4^{2-} は容易にAl表面に接近して析出できる可能性がある。

以上のようなモデルに基づけば、NaOHベースのジ

Fig. 8 Zn deposition on Al (a) and immersion potential (b) during the 1st and the 2nd zincate processes as a function of immersion period in zincate solutions prepared by mixing zincate solutions A and D.

ンケート溶液にLiOHを添加して自由水分子を減らすと、置換反応の遅れならびに抑制効果が見られるはずである。図8にNaOHベースのジンケート溶液DとLiOHベースのジンケート溶液Aを混合して置換反応を行った結果を示す。溶液Aの割合が0.5程度までは溶液Aと類似のZn析出挙動となり、置換反応が抑制された。また割合が0.2程度でも溶液Dと比べて置換速度はかなり遅い。これらの結果は、ジンケート溶液に含まれる Li^+ が多数の水分子を配位することにより、溶液の構造化をもたらしとする上述のモデルを支持するように思える。

4. 結 論

- (1) LiOHベースのジンケート溶液では、NaOHベースのジンケート溶液と比較して置換反応の遅れがみられた。これは、 Li^+ に対する水分子の配位数が大きいこと、水溶液中の自由水分子が減少して OH^- の活量係数が低下し、Al溶解反応が抑制されたためと思われる。
- (2) LiOHベースのジンケート溶液では、Al表面がZn

で置換された段階で置換反応速度が大きく低下した。これは、自由水分子が減少したため $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ に対する水分子の配位数が減少して配位球が小さくなり、Al との間の電子移動が容易となって Zn 析出が迅速に進行したためと思われる。Al 表面が Zn で速やかに被覆されることにより Al 溶解が抑制され、置換反応速度が低下する。

(3) NaOH ベースのジンケート溶液に LiOH を添加することにより、置換反応を抑制できた。これは、溶液中の自由水分子が Li^+ に配位することにより減少し、(1)(2)と同様の効果が得られたためと思われる。

(4) LiOH ベースのジンケート溶液に Fe(III) を添加すると、置換反応の抑制効果が失われた。これは、Fe が Zn 上に共析して Zn の析出・成長を阻害するため、析出 Zn が密化するとともに、Al 表面の完全な被覆が損なわれて Al 露出面からの溶解が持続したためと推定される。

通常用いられている NaOH ベースのジンケート溶液による置換処理では、置換反応による Al 溶解が持続するため処理時間などの管理が重要である。たとえばガラスなどの基板上に形成された Al 薄膜の微細な配線に対するめっき前処理では、Al 溶解量が多いとパターンそのものが溶解消失してしまうこともある。これに対して LiOH ベースの溶液では Al 表面が Zn で置換された段階で置換反応速度がかなり低下して Al 表面の過剰溶解

が抑制される。微細化・精密化の時代に対応しためっき技術の開発に有用な知見となれば幸いである。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、Al 試料を提供頂いた高橋英明氏(北海道大学大学院 工学研究科教授)、水溶液中の水の構造に関してご教授頂いた田村紘基氏(北海道大学大学院 工学研究科助教授)に謝意を示します。

(Received July 29, 1999; Accepted November 19, 1999)

文 献

- 1) 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)
- 2) 安住和久, 瀬尾真浩, Leonard Nanis; 表面技術, **47**, 529 (1996)
- 3) 安住和久, 藤重祐介, 瀬尾真浩, Leonard Nanis, 中尾英弘, 田代雄彦; 表面技術, **47**, 802 (1996)
- 4) 矢部 賢; 表面技術, **48**, 522 (1997)
- 5) 中田 毅, 和田一郎, 今井八郎, 池島賢司, 井上晃一郎, 渡辺徹; 表面技術, **48**, 820 (1997)
- 6) 斉藤昌弘, 中山郁雄; 表面技術, **48**, 982 (1997)
- 7) 安住和久, 藤重祐介, 瀬尾真浩, Leonard Nanis, 中尾英弘, 田代雄彦; 表面技術, **48**, 1019 (1997)
- 8) 化学便覧 基礎編 II (改定 3 版), 日本化学会編 (丸善, 1984)
- 9) G. O. Mallory; *Plating and Surface Finishing*, **72**, (6), (1985)
- 10) Robertson, S. G. and Ritchie, I. M.; *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 799 (1997)