

# 博士学位論文

## 「めっき液のフォームを用いた 新規無電解めっき技術の開発」

Development of novel electroless plating technique

using foam of plating solution

2018年度

東京農工大学大学院工学府

応用化学専攻

古橋 貴洋

# 論文目次

Page No.

## 第1章 序 論

|       |                           |    |
|-------|---------------------------|----|
| 1.1   | めっきの歴史                    | 1  |
| 1.2   | 現在のめっき技術                  | 2  |
| 1.3   | 既存のめっきの問題点と対処法            |    |
| 1.3.1 | めっきの問題点                   | 7  |
| 1.3.2 | 電気めっき、無電解めっきプロセスにおける対処法   | 7  |
| 1.4   | 超臨界二酸化炭素を用いためっき法 (SNP 法)  |    |
| 1.4.1 | SNP 法の概念と方法               | 9  |
| 1.4.2 | SNP 法による高品質皮膜形成           | 10 |
| 1.5   | めっき液のフォームを用いた電気めっき法       |    |
| 1.5.1 | フォームめっきの概念と方法             | 11 |
| 1.5.2 | フォームめっきによるピンホール除去および耐食性改善 | 12 |
| 1.5.3 | フォームめっきによる結晶成長の制御         | 13 |
| 1.6   | 本研究の目的                    | 14 |
|       | 第1章 参考文献                  | 15 |
|       | 第1章 図                     | 16 |

## 第2章 めっき液のフォームを用いた無電解ニッケルめっき

|       |           |    |
|-------|-----------|----|
| 2.1   | はじめに      | 26 |
| 2.2   | 実験        |    |
| 2.2.1 | 実験装置および成膜 | 27 |
| 2.2.2 | 評価方法      | 28 |
| 2.3   | 結果と考察     |    |
| 2.3.1 | 膜成長速度     | 29 |
| 2.3.2 | 表面形態      | 30 |
| 2.3.3 | 結晶性       | 31 |

|          |    |
|----------|----|
| 2.4 結論   | 32 |
| 第2章 参考文献 | 33 |
| 第2章 図    | 36 |

### 第3章 流動型装置を用いたフォームめっき

|                 |    |
|-----------------|----|
| 3.1 はじめに        | 44 |
| 3.2 実験          |    |
| 3.2.1 実験装置および成膜 | 46 |
| 3.2.2 評価方法      | 47 |
| 3.3 結果と考察       |    |
| 3.3.1 膜成長速度     | 47 |
| 3.3.2 表面形態      | 49 |
| 3.3.3 結晶性       | 49 |
| 3.3.4 耐食性       | 51 |
| 3.4 結論          | 52 |
| 第3章 参考文献        | 53 |
| 第3章 図           | 56 |

### 第4章 フッ素系界面活性剤を用いたフォームめっき

|                 |    |
|-----------------|----|
| 4.1 はじめに        | 64 |
| 4.2 実験          |    |
| 4.2.1 実験装置および成膜 | 65 |
| 4.2.2 評価方法      | 66 |
| 4.3 結果と考察       |    |
| 4.3.1 表面張力      | 67 |
| 4.3.2 フォームの形態   | 68 |
| 4.3.3 膜成長速度     | 69 |
| 4.3.4 結晶性       | 69 |
| 4.3.5 耐食性       | 71 |
| 4.4 結論          | 72 |

|            |    |
|------------|----|
| 第4章 参考文献   | 74 |
| 第4章 図      | 79 |
| 第5章 まとめ    |    |
| 5.1 結果のまとめ | 91 |
| 5.2 今後の展望  | 93 |
| 第5章 図      | 96 |
| 謝辞         | 99 |

## 第 1 章

# 序 論

## 第1章 序論

### 1.1 めっきの歴史

めっきとは、金属やプラスチックなどの素材の表面を金属皮膜で覆う技術である。めっき技術は、日常用品からハイテク製品にいたるまであらゆる分野に応用され、私たちが生活する上で欠かせない様々な製品に利用されている。

めっきの歴史は古く、**B.C.1500**年頃、メソポタミア地方北部で鉄器にスズめっきが行われていたのが始まりとされる。スズは熔融温度が低く、溶けやすいことから、加熱溶解し鉄面に塗布し、装飾と耐食性を向上させていた。**B.C.700～250**年頃には、南ロシア、コーカサス、小アジアの騎馬民族によって動物意匠の美術工芸品がつくられ、それらの地方からも多数出土している。それらは青銅の表面に水銀のアマルガムで金めっき加工されたものである。

日本では、4世紀から7世紀にかけて、古墳時代の金めっきされた銅製の馬具が発見されている。また、**588**年頃、飛鳥寺の大仏、さらには**752**年に東大寺の大仏が、大量の金を水銀に溶かして青銅の大仏に塗り、たいまつであぶり水銀を飛ばす、水銀アマルガム法によって金で覆われた大仏像が作られたと伝えられている。「めっき」という言葉は、カタカナで「メッキ」と表記されることが多く、外来語のように思えるが、この「水銀アマルガム法」で金が水銀に溶けて滅したように見えることから「滅金（めっき）」と言われるようになった純粋な日本語である。

近代的なめっきは、**1800**年のボルタ電池の発明がその後の電気化学の基礎となり、電気による金属イオンの還元、すなわち電気めっきの基礎となる現象が見

出された。それ以後、金・銀以外の各種金属が電気めっき法によってめっきされるようになった。1800年代前半には銀鏡反応が見出された。これが無電解めっきの始まりである。しかし、無電解めっきが工業的に広く使われるようになったのは、1940年代後半あたりからであり比較的最近の技術と言える。

## 1.2 現在のめっき技術

めっきは、素材にない様々な表面特性を付与できる技術として、ものづくりには欠かすことのできない技術である。付与できる表面特性は、装飾、硬さ、耐摩耗、耐変色、耐食、電気伝導度、熱伝導度、耐熱、摺動、撥水、濡れ性、電磁波シールド、反射特性など多岐にわたる。また、めっきの種類としては、電気めっき、化学めっき（無電解めっき）、蒸着めっき、熔融めっき、拡散浸透めっき、金属溶射、陰性スパッタリング等と数多くの手法が存在する。

我が国におけるめっき技術は、鑄造、鍛造、切削加工、プレス、溶接、熱処理等、17のものづくりの基盤技術の一つとして指定され、平成18年に「中小企業のものづくり基盤技術の高度化に関する法律」が施行された<sup>1)</sup>。その後、数回の改正を経て平成27年には12技術の一つとして表面処理（めっき）に係る技術の高度化に関する指針、課題及びニーズと高度化目標が提示されている<sup>2)</sup>。

### (1) 医療・健康分野に関する事項

#### ①課題及びニーズ

ア．生体親和性の向上

イ．装着感など使用者の感性価値の向上

ウ．操作の安全性・信頼性の向上及び機器の小型化・軽量化

#### ②高度化目標

- ア. 機能性界面・被覆膜による生体親和性の付与及び向上
- イ. 装着感の向上や疲労の軽減など機能性界面・被覆膜による  
利便性の向上
- ウ. 基材の進歩（軽量・高剛性な新素材）に対応した機能性界面・  
被覆膜技術の向上

(2) 環境・エネルギー分野に関する事項

①課題及びニーズ

- ア. 長寿命化
- イ. 高効率化
- ウ. メンテナンス性

②高度化目標

- ア. 白金等希少金属の使用量削減、白金等希少金属の代替材料による  
当該技術の確立
- イ. エネルギー効率及び信頼性の向上
- ウ. 長期耐久性やメンテナンス性の実現

(3) 航空宇宙分野に関する事項

①課題及びニーズ

- ア. 燃費向上、軽量化
- イ. 耐久性、耐環境性能の向上
- ウ. メンテナンス性
- エ. 長寿命化

②高度化目標

- ア. 基材の進歩（軽量・高剛性な新素材）に対応した当該技術向上



- イ. 超薄膜化と過酷環境への対応の両立
- ウ. 長期耐久性やメンテナンス性の実現
- エ. 機能性界面・被覆膜の検査測定技術、寿命予測手法の確立

(4) その他の川下分野に関する事項

a. ロボット分野に関する事項

① 課題及びニーズ

- ア. 信頼性及び安全性
- イ. 極限環境に対応した部品の製造

② 高度化目標

- ア. 信頼性及び安全性の確保に向けた技術の向上
- イ. 極限環境に対応する当該技術の確立

b. 情報通信・エレクトロニクス分野に関する事項

① 課題及びニーズ

- ア. 電子デバイス・センサで必要となる半導体等の多様な材料への対応
- イ. 光学特性
- ウ. 電磁気特性
- エ. 回路の微細化
- オ. シリコンウエハサイズの多様化
- カ. 高付加価値化・特殊機能性の付与
- キ. 洗浄性の高度化
- ク. 洗浄工程における環境負荷の低減

② 高度化目標

- ア. 高集積化、高積層化、高平滑化並びに膜厚精度、膜硬度、密着性、

平滑性及び耐熱性の向上

イ. 耐プラズマ性、耐ガス性及び成膜速度の向上

ウ. 蛍光、蓄光特性の付与及び向上

エ. 磁性の付与及び向上

オ. 装飾性・高意匠性、耐候性、難燃性、電磁波シールド性及び

電気伝導特性／電気絶縁特性の付与及び向上

カ. 短納期大量生産に対応した機能性界面・被覆膜形成プロセスの

生産性向上

キ. 洗浄工程における手法の高度化と環境配慮

c.自動車等輸送機械分野に関する事項

①課題及びニーズ

ア. 軽量化

イ. 高付加価値化

ウ. 変種変量生産対応

エ. 高強度化

オ. 洗浄性の高度化

カ. 環境負荷の低減

②高度化目標

ア. 高耐久性、高意匠性、高機能性の付与の実現

イ. 変種変量生産に効率的に対応できる機能性界面・被覆膜形成

プロセスの実現

ウ. 基材の進歩（CFRP等軽量・高剛性な材料）や表面加工の

難しい基材に対応した当該技術の向上

- エ. 操作や制御の容易化
- オ. 狭隘箇所への機能性薄膜・界面形成
- カ. 高い洗浄力を持つ洗浄剤、洗浄手法の開発

d. 産業機械分野に関する事項

①課題及びニーズ

- ア. 高負荷環境対応
- イ. 産業機械の使用工程における環境負荷低減
- ウ. 産業機械が生産する最終製品の品質・高付加価値向上
- エ. 洗浄性の高度化

②高度化目標

- ア. 高負荷環境に対応する機能性界面・被覆膜
- イ. 付着性（馴染み性）、離型性、親水性、撥水性の向上
- ウ. 使用薬品や不純物に対する機能性薄膜・界面の耐腐食性、基材環境遮断性、汚れ防止性の向上
- エ. 高い洗浄力を持つ洗浄剤、洗浄手法の開発

e. 住宅・構造物・橋梁・道路・資材分野等に関する事項

①課題及びニーズ

- ア. メンテナンス性
- イ. 高耐候性
- ウ. 省エネルギー性
- エ. 耐震性・強度

②高度化目標

- ア. 当該技術によるメンテナンス性向上

- イ. 長期耐久性実現のための解析技術
- ウ. 長期耐久性界面・被覆膜形成
- エ. 当該技術による省エネルギー性向上
- オ. 当該技術による耐震性・強度向上

### 1.3 既存のめっきの問題点と対処法

#### 1.3.1 めっきの問題点

前項で述べたようにめっきは工業的に重要な技術であるが、現状でも様々な課題をかかえつつ、経験とノウハウによって品質が維持されている。図1は、全国鍍金工業組合連合会に所属する事業者を対象にアンケートを行い、めっきに関する技術的課題を調査した結果である。課題なしとの回答はきわめて少なく、ピンホール、膜厚分布、付き回り性などの膜品質から廃液処理に至るまで、材料の種類にかかわらず解決すべき課題が多い。これらの多くは、めっき法の原理に密接にかかわる本質的な問題である。特に皮膜に生じるピンホール、ピット、ボイドなどの欠陥は、膜の耐食性を低下させる大きな要因となる。このような欠陥は、成膜中の表面で発生する水素気泡が大きな原因となっているが、水素気泡は金属イオンの還元と並行して水の電気分解や還元剤の酸化が進行して発生するものであり、避けることが困難な原理的な課題である。

#### 1.3.2 電気めっき、無電解めっきプロセスにおける対処法

これらの課題解決のために、実務的には様々な工夫をしている。

膜厚分布や付き回り性は、電気めっきの場合に問題となることが多く、光沢剤

の利用、被めっき物と陽極の間に絶縁物を設置し電気力線を遮蔽・迂回させる、低電流密度となる部分に補助陽極を設置する、被めっき物を揺動させるなどの方法で対処している。さらに均一な膜厚が必要な場合には、50  $\mu\text{m}$  以上の成膜をしたうえで研磨することもある。また、めっきの金属種によってはコストの高い無電解めっきを採用することで対処する。

ピンホールは、電気めっきプロセスでは水の電気分解によって、無電解めっきプロセスでは還元剤と金属イオンとの反応の結果として水素ガスが生成され、発生した水素気泡が被めっき物表面に滞留しめっき析出を阻害することによって発生する。ピンホール部は無めっきであるため耐食性が著しく低下する。ピンホールを減らすためには電気めっき無電解めっきともに、めっき液を攪拌する、被めっき物を揺動させる、ピット（ピンホール）防止剤を添加するなどの方法が採られているが十分ではなく、ピンホールの影響を軽減する目的でめっき厚を厚くする、トップコートやシーラーなどの後処理を併用する、ニッケルクロムめっきに代表される複層めっきを行うなどの方法で対処することもある。被めっき物自体の表面状態が原因となることもあり、洗浄や表面改質が重要であることも知られているが、洗浄等の処理によって表面を均質化することで水素気泡の集中的・局所的な発生を防ぐことはできるが、原理的に水素気泡の発生を抑制できるわけではない。

一方、プロセスの環境適合性の観点からは、省資源化および廃液の削減も重要な課題であり、実質的に使用するめっき液を削減できれば有意義である。このような観点から、従来のめっき液に替えて、超臨界状態の二酸化炭素や常圧のフォームを用いた新たなめっき媒体を用い、実質的に少ない量のめっき液でピンホール欠陥の少ない皮膜を成膜する技術が開発されている。

## 1.4 超臨界二酸化炭素を用いためっき法 (SNP 法)

### 1.4.1 SNP 法の概念と方法

超臨界二酸化炭素は高拡散性、低表面エネルギー、低粘性など、一般の液体にはない特殊な性質を持つ。そこで一般的なめっき液に界面活性剤を添加し、これに超臨界二酸化炭素を混入して形成したエマルジョンの中でめっきを行う手法が開発され、超臨界ナノプレイティング (SNP) と呼ばれている<sup>3)</sup>。超臨界二酸化炭素はさまざまな媒質に対する良溶媒となることも知られており、基板表面の洗浄効果やめっき皮膜表面の乾燥効果も同時に得られる。また、超臨界流体は粘度が低いためにイオンが効率良く供給され、皮膜の均一性の向上にも有利である。さらに、このようなエマルジョンは皮膜表面に発生した水素気泡を効果的に取り除くことができるため、ピンホールなどの欠陥が少ない膜が得られる。

SNP では、界面活性剤を添加しためっき液を圧力容器に入れ、これに二酸化炭素を圧入して超臨界状態に保ち、攪拌によってめっき液と超臨界二酸化炭素のエマルジョン状態を形成した中で皮膜形成を行う。超臨界二酸化炭素はめっき液と非相溶であり、電流も流さないが、体積分率を 50%程度まで増やしても電流値や電流効率の大きな低下は見られず、攪拌を続ける限り安定したエマルジョン状態を維持できる<sup>4)</sup>。図 2 に SNP システムの概略を示す。ここでは実験用装置の構成を示したが、反応浴を中心に、二酸化炭素とめっき液をそれぞれ独立に循環させる二重循環システムを構築することで、めっき液の状態を常に一定に保つとともに、超臨界二酸化炭素を洗浄および乾燥にも利用して、一貫した成膜が可能な環境調和型クローズドシステムを構築できる<sup>5)</sup>。

### 1.4.2 SNP 法による高品質皮膜形成

SNP を用いると、ピンホール欠陥が少なく、均一性や平坦性に優れた皮膜を形成できる。その一例としてここでは SNP によるニッケル皮膜について紹介する。一般的なワット浴に 6 wt% の界面活性剤（エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体）を加え、めっき液の体積分率を 66% として、温度 50 °C、圧力 10 MPa の下で超臨界二酸化炭素とのエマルジョンを形成した。この中で真鍮板表面に 4 A/dm<sup>2</sup> の電流密度で 15 分間皮膜を形成した。得られた膜の顕微鏡像を同等のめっき液を用いて一般的な電気めっきで作製したものと比較して図 3 に示す<sup>6)</sup>。通常電気めっきでは直径約 5 μm のピンホール欠陥が多数発生するのに対し、SNP では欠陥の無い皮膜が得られる。これは金属の析出と並行して発生する水素気泡が超臨界二酸化炭素に溶解し、速やかに取り除かれるためだと考えられる。図 4 にこれらの皮膜の表面形態を示す。算術平均表面粗さ (Ra) は、通常めっき皮膜が 62 nm であるのに対し、SNP 膜は 16 nm であり、SNP が高いレベリング効果を持つことが分かる<sup>7)</sup>。

SNP は膜の微視的構造の制御にも効果がある。図 5 に通常電気めっき膜と SNP によるニッケル膜の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。結晶の平均粒径は、通常めっき膜が 20 nm であるのに対し、SNP 膜では 11 nm であり、SNP により結晶粒を微細化することが可能となる。これは一般めっき液中では膜成長が連続的に進むのに対し、めっき液中に二酸化炭素が分散したエマルジョン中では膜成長が断続的に進むためである<sup>8)</sup>。このように SNP を用いることによりピンホールなどの欠陥が少なく、平坦性に優れ、かつ微細で緻密な結晶構造を持つ皮膜を形成できるが、これらの効果は、膜の耐食性や機械的耐久性を向上させるために有効である<sup>9)</sup>。

## 1.5 めっき液のフォームを用いた電気めっき法

### 1.5.1 フォームめっきの概念と方法

SNP は前述したように高品質の皮膜を形成できるだけでなく、微小かつ高アスペクト比の穴埋めなど<sup>10)</sup>、従来のめっき法にはない特徴を持つ一方で、高圧を取り扱うための装置が必要となる。そこで SNP と類似の特性を常圧で実現する手法として、従来のめっき液に替えて多量の気体を内包するめっき液のフォームを利用する手法が開発され、フォームめっきと呼ばれている<sup>11)</sup>。従来のめっき法でも液を攪拌するために気泡（バブル）が用いられるが、これは液中に気泡が独立分散した形態であるのに対し、フォームめっきで用いる泡沫（フォーム）は気体の混入率が極めて高く、気泡同士が薄い液膜で隔てられて集合した状態にある。

図 6 に基本的なフォームめっき装置の構成を示す。めっき液に微量の界面活性剤を添加し、バブラー（多孔質フィルター）を介して気体を混入してフォームを形成し、この中でめっきを行う。気体としては窒素や空気を用いる。フォームの気泡粒径は 1 mm 以下であり、液体の体積分率は 10～20% である。フォームは通常のめっき液に比べてイオン伝導率が低い。そこでイオン供給を促進するために、被めっき対象物（基板）表面にフォームの流れを形成することが重要であり、図 6 では基板を回転円盤に取り付けて回転しながら成膜を行っている。界面活性剤の添加量を最適化してフォームを安定化するとともに、十分な流速のフォーム流を形成することで、實際上ほとんど問題なく電気めっきが可能であり、めっき効率も一般の電気めっきと比較して大きな差異はない<sup>12)</sup>。

フォームを用いると、基板表面に発生した水素気泡を効率良く除去できる。これは水素気泡がフォーム中に取り込まれる、あるいはフォームによって押し流



されるためである<sup>13)</sup>。また、液中とは異なりフォームと接した基板表面では膜成長が断続的に進むため、パルスめっきと同様に結晶粒が微細化される。これらの効果によって、フォームめっきでも SNP と同様にピンホール欠陥が少なく、耐食性および機械的耐久性に優れた皮膜を形成できる。

### 1.5.2 フォームめっきによるピンホール除去および耐食性改善

本項では、フォームめっきによって形成したニッケル皮膜の特性を紹介する。ワット浴に界面活性剤として 0.5 wt% のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を添加して気泡粒径約 0.1 mm のフォームを形成し、図 6 の装置を用いて真鍮基板表面に膜厚約 5  $\mu\text{m}$  のニッケル皮膜を成膜した。その光学顕微鏡像を、同じ装置で通常のめっき液を用いて成膜した場合と比較して図 7 に示す。通常のめっき膜は表面に数多くのピンホールを持つのに対し、フォームを用いて成膜することにより、ピンホール数が減少した。さらに、基板表面のフォームの流速を増大することによって、皮膜の平坦性が向上した。

フォームめっきを用いると皮膜のピンホール密度を低減できるため、皮膜の耐食性が向上する。上述の条件で基板表面のフォームの流速を変えて成膜した皮膜を食塩水中に浸漬した後、大気中に 1 時間放置して腐食状態を観察した。図 8 に腐食された部分の面積比と流速の関係を示す。ここでは 1  $\text{A}/\text{dm}^2$  および 2  $\text{A}/\text{dm}^2$  の電流密度で、一般の電解液を用いためっきおよび 0.5 wt% の SDS を添加した電解液を用いためっきの結果も示した。めっき液の流速を増大するとともに皮膜の耐食性が改善され、特にフォームめっき膜は通常のめっき皮膜に比較して優れた耐食性を示す。電解液に加えた SDS は光沢剤としての作用もあると考えられるが、フォームめっきの効果は単に SDS を添加したのみの作用では

なく、フォームによる水素気泡除去が大きく作用していると考えられる<sup>12)</sup>。

### 1.5.3 フォームめっきによる結晶成長の制御

一般にめっき皮膜の特性は結晶粒径によって大きく左右される。結晶粒径が増大すると膜表面の粗さも増え、皮膜の光沢が失われる。一方、結晶粒径が減少すると緻密な膜となり、表面平坦性や光沢性が向上するのみならず、ホール・ペッチの関係式にしたがって膜の硬度が増大する。一般のめっき工程では、添加剤や電流操作による結晶粒径の制御が試みられているが、フォームめっきではフォームの特性を変えることによって皮膜の結晶成長および硬度を制御できる。0.1 wt%の SDS を添加したワット浴にバブラーを用いて粗フォームを発生した後、回転円板によってフォームに剪断を加えることによって微細なフォームを形成し、これを用いてフォームの流速 26 cm/s の条件で膜厚約 10  $\mu\text{m}$  のニッケル皮膜を成膜した。図 9 に通常の電解液で作製した皮膜(a)ならびに平均粒径 1 mm (b)、0.2 mm (c)、および 0.09 mm (d)のフォームで作製した皮膜の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。微細なフォームを用いて成膜することにより、結晶粒径が小さく、緻密な構造の薄膜が得られた。このようにして作製した皮膜の X 線回折半値幅から求めた結晶粒径および微小硬度計で測定した硬度 (相対値) を図 10 に示す。図 9 の結果と対応して、フォーム粒径の減少に伴って結晶粒が微細化され、これによって皮膜の硬度が増大する<sup>14)</sup>。フォーム中では気泡間の液膜や稜線 (プラトー境界) を通してのみイオンが移動する。さらに、フォームは流れを形成しているため、基板表面へのイオン供給点が常に変動する。したがって、基板側から見るとフォームめっきによる結晶成長はパルス的になり、連続的な結晶成長が抑制され、微細な結晶が均一に形成されるものと

考えられる。

## 1.6 本研究の目的

前述したように既存のめっき技術は、ピンホール、膜厚分布、付き回り性などの膜品質から廃液処理にいたるまで、材料の種類にかかわらず解決すべき課題が多い。めっき液のフォームを用いた電気めっき法は、SNP に比べ簡易な装置で安価に成膜することができ、これらの課題を解決できる可能性のある優れためっき手法である。そこで、本研究では電気めっき同様に業界で広く用いられている無電解めっきへの展開を行い、高品質なめっき皮膜の成膜が可能であるか検討する。そして、めっき液のフォームを用いた無電解めっき法として、新技術の確立を図る。

## 参考文献

- 1) 中小企業庁, 中小企業のものづくり基盤技術の高度化に関する法律  
[http://www.chusho.meti.go.jp/keiei/sapoin/chikujou\\_kaisetu/index.htm](http://www.chusho.meti.go.jp/keiei/sapoin/chikujou_kaisetu/index.htm)
- 2) 中小企業庁, 中小企業の特定期間ものづくり基盤技術の高度化に関する指針  
<http://www.chusho.meti.go.jp/keiei/sapoin/download/shishin/2018/sall.pdf>
- 3) 吉田英夫, 宮田清蔵, 浅井美博, 曾根正人, 岩尾文子, 浅井大恵, 特開 WO02/016673.
- 4) H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, *Chem. Lett.*, 2002, 11, 1086-87 (2002).
- 5) 吉田英夫, 宮田清蔵, 曾根正人, 岩尾文子, 浅井美博, 浅井大恵, 特開 2003-321798.
- 6) H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, H. Yan, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, *Surf. Coat. Technol.*, 173, 285 (2003).
- 7) H. Yoshida, M. Sone, H. Wakabayashi, H. Yan, K. Abe, X. T. Tao, A. Mizushima, S. Ichihara, and S. Miyata, *Thin Solid Films*, 446, 194 (2004).
- 8) A. Mizushima, M. Sone, H. Yan, T. Nagai, K. Shigehara, S. Ichihara, and S. Miyata, *Surf. Coat. Technol.*, 194, 149 (2005).
- 9) H. Wakabayashi, N. Sato, M. Sone, Y. Takada, H. Yan, K. Abe, K. Mizumoto, S. Ichihara, and S. Miyata, *Surf. Coat. Technol.*, 190, 200 (2005).
- 10) T-F. M. Chang, T. Tasaki, C. Ishiyama, and M. Sone, *Microelectron. Eng.*, 88, 2225 (2011).
- 11) Y. Yamada, S. Mitsuya, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 43, 966 (2010).
- 12) Y. Yamada, Y. Fujisawa, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 63, 531 (2012).
- 13) 山田喜康, 藤沢洋佑, 菅原友浩, 古橋貴洋, 市原祥次, 臼井博明, *表面技術*, 63, 266 (2012).
- 14) 山田喜康, 菅原友浩, 古橋貴洋, 市原祥次, 臼井博明, *表面技術*, 63, 269 (2012).

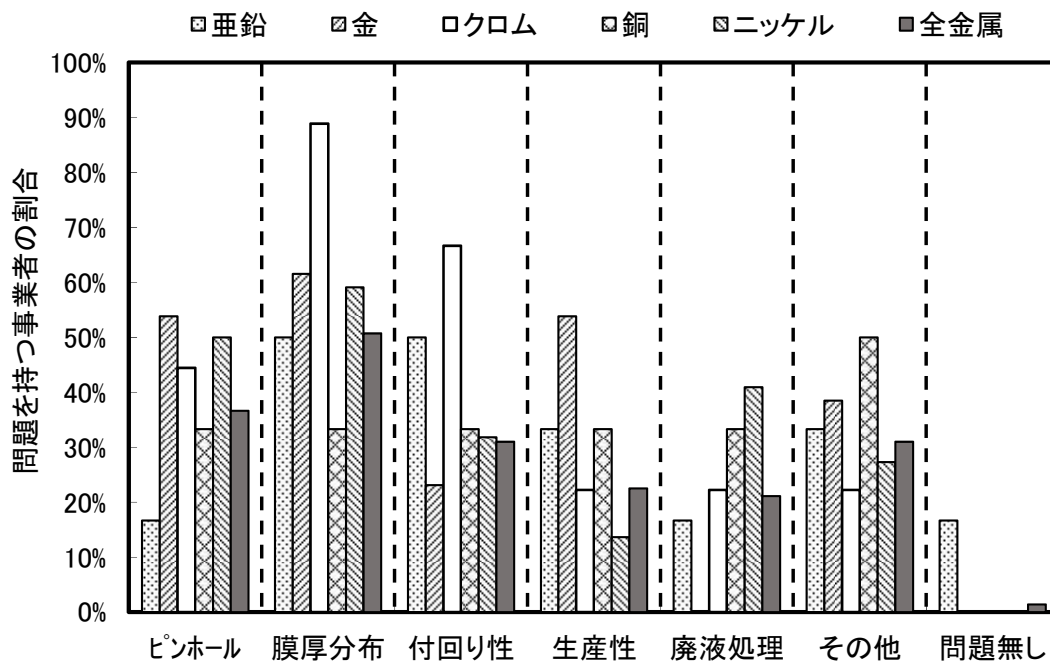


図1 現在のめっき技術の課題。(めっき事業者が問題を抱えている割合)

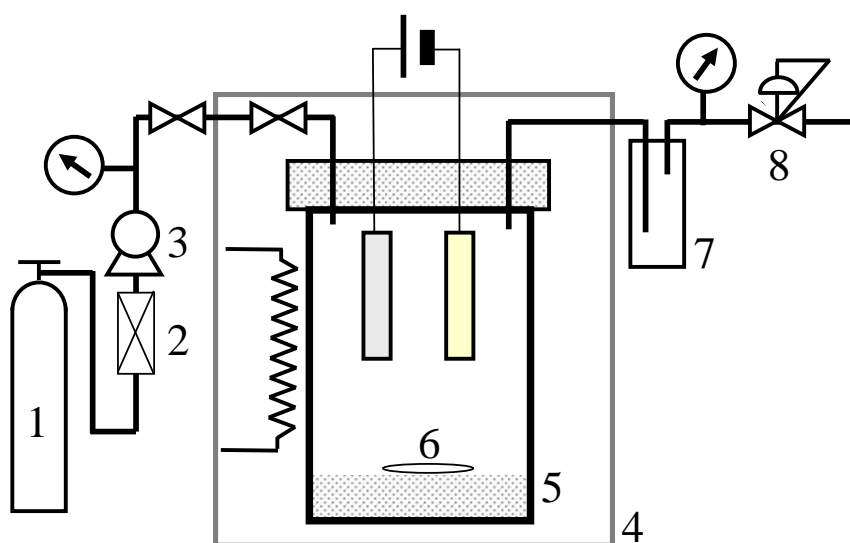


図2 SNPシステムの構成。1:二酸化炭素、2:冷却装置、3:高圧ポンプ、4:恒温槽、5:反応容器、6:スターラー、7:トラップ、8:背圧弁。

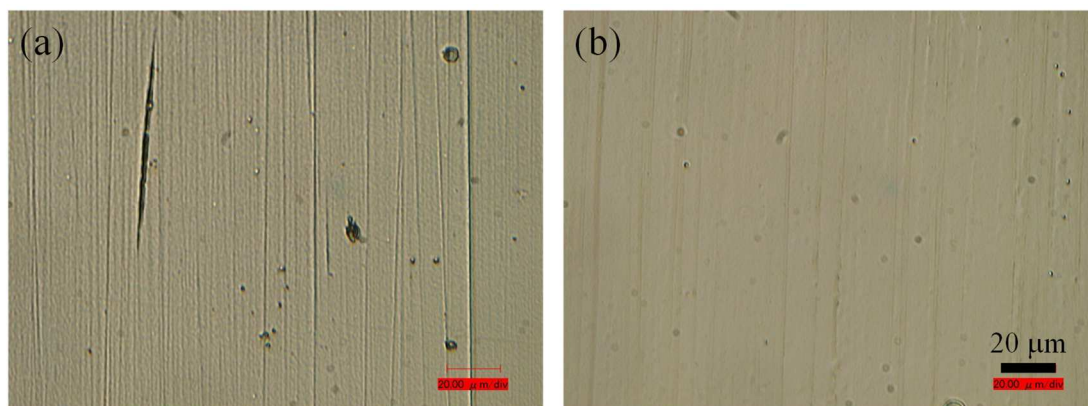


図3 通常の電気めっき (a) および SNP (b) で作製したニッケル皮膜の顕微鏡像。

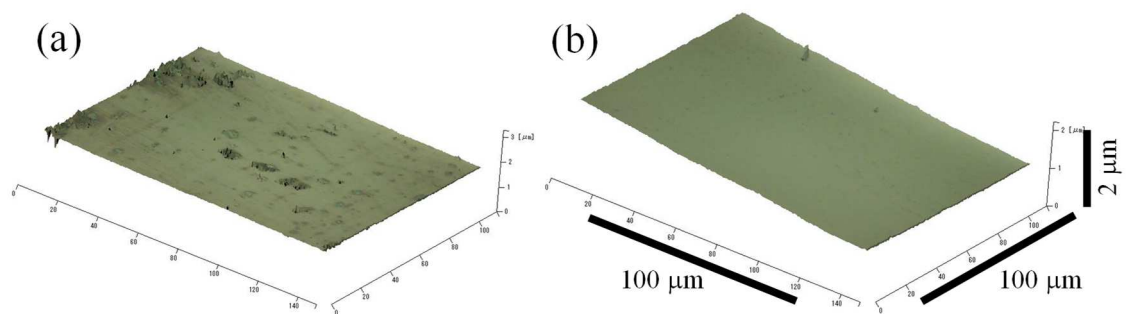


図4 通常の電気めっき (a) および SNP (b) で作製したニッケル皮膜の表面形態。



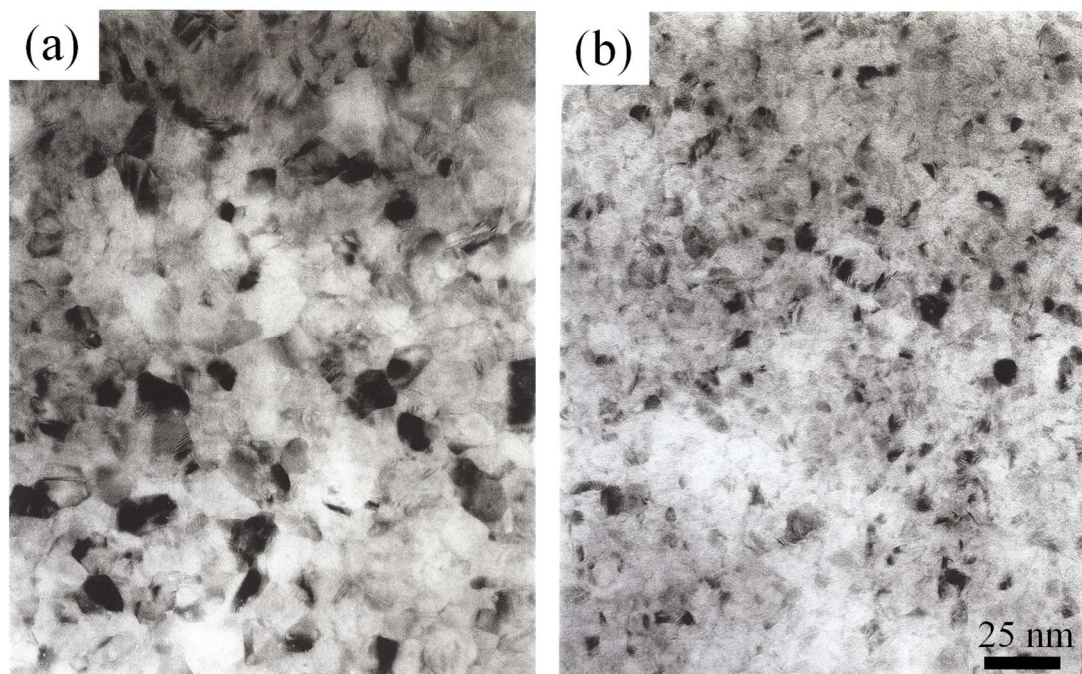


図 5 通常の電気めっき (a) および SNP (b) で作製したニッケル皮膜の TEM 像。

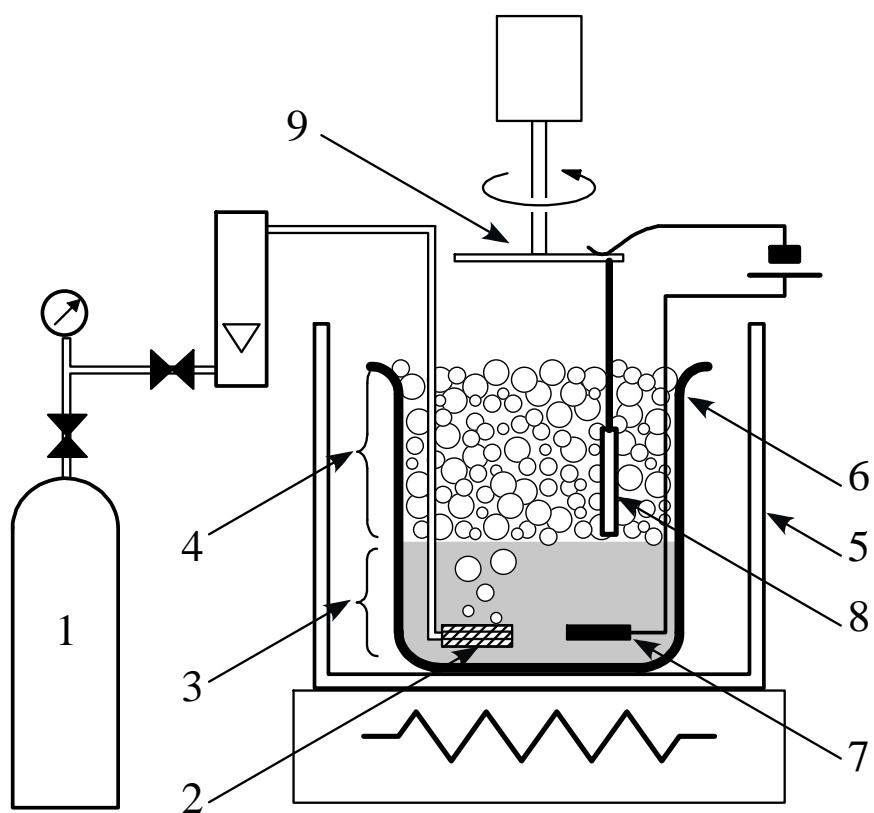


図 6 フォームめっき装置の構成。1:窒素ガス、2:バブラー（フィルター）、3:めっき液、4:めっき液のフォーム、5:恒温槽、6:めっき槽、7:アノード、8:カソード、9:回転板。

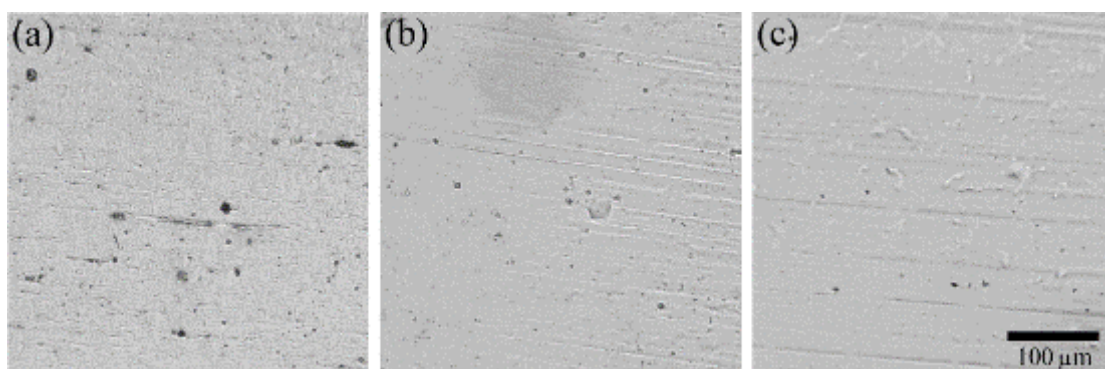


図7 通常の電気めっき (a) およびフォームめっき皮膜 (b、c) の顕微鏡像。液あるいはフォームの流速は 16 cm/s (a、b) 、および 39 cm/s (c)。

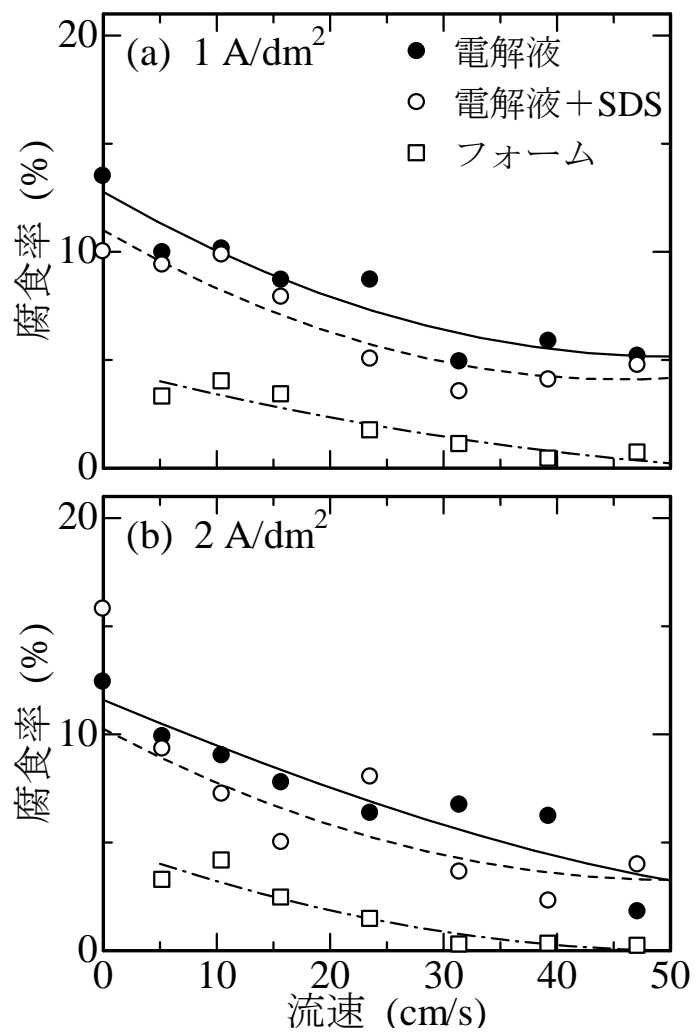


図 8 一般の電解液およびめっき液のフォームを用いて形成したニッケル皮膜の食塩水浸漬による腐食面積率。

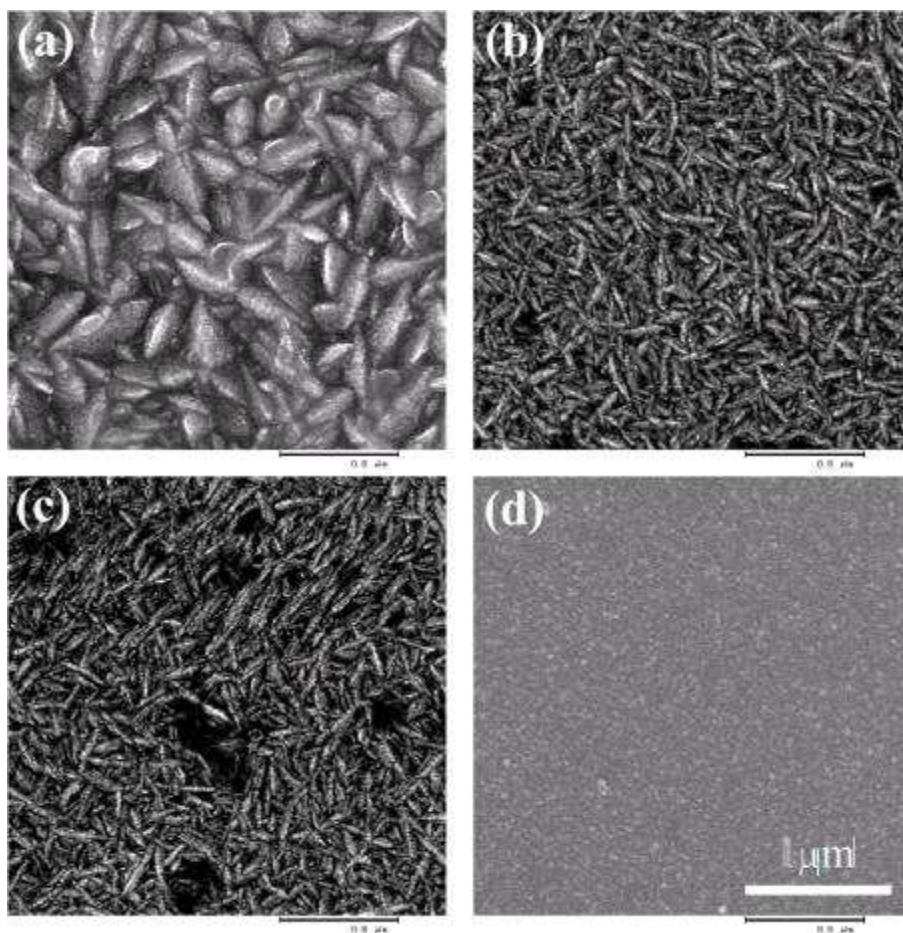


図9 通常の電解液で作製した皮膜 (a) および平均粒径 1 mm (b) 、0.2 mm (c) 、  
および 0.09 mm (d) のフォームで作製した皮膜の SEM 像。

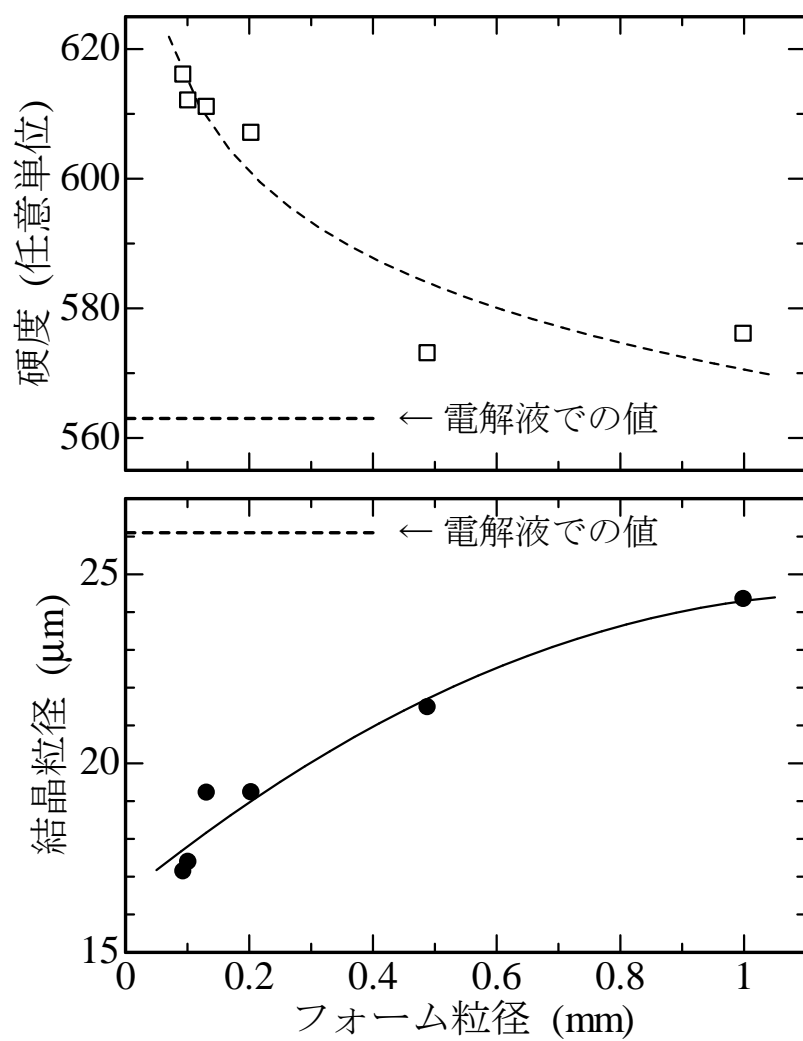


図10 フォーム粒径による膜の結晶粒径および硬度の変化。

## 第 2 章

# めっき液のフォームを用いた 無電解ニッケルめっき

## 第2章 めっき液のフォームを用いた無電解ニッケルめっき

### 2.1 はじめに

無電解めっきは、絶縁基板上に金属薄膜を成膜するための工業的に不可欠な技術である。電気めっきと比較して、無電解めっきは膜厚の均一性がより高いという利点がある<sup>1,2)</sup>。一方、無電解めっきは、組成が複雑であり、めっき液の寿命が限られているため、コスト効率が悪い<sup>3)</sup>。これは、電気めっきでは陽極からイオンが連続的に供給されるのに対し、無電解めっきでは膜が成長するにつれて溶液中の金属イオンや還元剤が消費されるためである。無電解めっき液は寿命が限られているため、廃液の処理に追加のコストと環境負荷もかかる<sup>4,5)</sup>。

電気めっきと無電解めっきの両方に共通するもう一つの問題は、膜にピットやピンホールが含まれることである<sup>6-8)</sup>。ピンホールは、金属析出の副反応として水の電気分解によって発生する水素気泡が基板表面に付着し、膜の成長を妨げることによって形成される<sup>9-11)</sup>。無電解めっきプロセスでは、還元剤と金属イオンとの反応の結果として水素ガスが生成される<sup>12)</sup>。水素気泡の発生は、めっきプロセスにおける本質的な問題であり、回避することは困難である<sup>13)</sup>。水素気泡を除去するための従来の方法には、攪拌、バブリング、または超音波振動などがあるが、これらの方法はいずれも完全な解決策をもたらさない。

最近、Yoshida ら<sup>14-16)</sup>や Yan ら<sup>17,18)</sup>は、従来の液体ではなく、めっき液と超臨界二酸化炭素からなるエマルジョンで電気めっきを行うことで水素気泡を容易に除去できることを報告している。しかしながら、超臨界二酸化炭素の使用は、高圧流体を取り扱うための複雑な装置を必要とする。一方、Yamada らは従来の液状めっき液の代わりにめっき液のフォームを用いた新しい電気めっき法を



開発した<sup>19)</sup>。フォームは基板表面から水素気泡を効率的に除去することができる<sup>20)</sup>。これは、フォームが水素気泡をフォーム中に取り込むか、押し流すことができるからである<sup>21)</sup>。さらに、成膜に必要なめっき液の量は、液体をフォームで置き換えることによって実質的に減少させることができる。また、フォームと基板表面とが接するフォーム中の液膜やプラトー境界で膜がパルス状に成長するため、フォームを用いた電気めっきにより結晶粒径を制御できることも見出された<sup>22)</sup>。このような結晶粒径の制御は、超臨界二酸化炭素のエマルジョン中での電気めっきについても報告されている<sup>23,24)</sup>。結晶粒径の制御は、膜の機械的強度の改善につながった<sup>25)</sup>。フォームを使用する電気めっき方法のこれらの利点は、無電解めっきの現在の問題を解決するためにも利用できることが期待される。

本章では、フォームを用いた電気めっきと同じような利点の有無を評価することとめっき液のフォームを用いた無電解めっきの可能性を探る。また、めっき液によるコストおよび環境負荷を抑制のため、成膜に必要なめっき液の量についても評価する。

## 2.2 実験

### 2.2.1 実験装置および成膜

図1は、フォームを用いた無電解めっきシステムの概略図を示す。有効な内部容量が3.5 Lのビーカーに、めっき液を1 L注いだ。めっき液は、純水約500 mLに市販の次亜リン酸塩ベースの無電解ニッケルめっき液、トップニコロンF-153 A 100 mL/LおよびF-153 B 200 mL/L（奥野製薬工業(株)）をよく攪拌しながら加え、純水で1 Lに調整した。ニッケル濃度は4.5 g/Lであった。このめ

めっき液中に界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を  $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$  wt% の濃度で添加した。この溶液をホットプレート上で加熱し、直径 5 cm、メッシュサイズ 40  $\mu\text{m}$  の円板状のガラスフィルターを通して窒素ガスを供給した。窒素ガスは 0.05 MPa の圧力、1 L/分の流速で供給した。フォームの温度はホットプレートを制御して 85 °C に調整した。

結果として、図 2 に示すように、フォームがビーカーを満たした。約 3 L のフォームを生成するために約 0.5 L の溶液が消費され、フォームの液体含有量は 1/6 と小さかった。このフォームは、液体と気体との比に関して従来のめっきプロセスで溶液を攪拌するために頻繁に使用される気泡 (バブル) とは大きく異なる。

基板には、 $2.5 \times 4 \text{ cm}^2$  の鉄試験片 B-51 ((株)山本鍍金試験器) を使用した。基板を最初に 7% HCl 水溶液で 1 分間処理した後、浸漬洗浄剤パクナ 239-N (ユケン工業(株)) を用い 55 °C で 5 分間洗浄した。再び 7% HCl 水溶液に 1 分間浸漬した後、パクナ Elector V (ユケン工業(株)) を用い 40 °C、電流密度 1.0 A/dm<sup>2</sup> で 2 分間基板を洗浄した後、1.8% HCl 水溶液に 30 秒間浸漬した。各工程の後、基板を純水で洗浄した。前処理した基板を回転円盤上に 5 cm の回転半径で固定し、基板表面にフォームの流れを生じさせる目的で 30~150 rpm の回転速度でフォーム内を移動させ 30 分間成膜した。成膜の間、フォームのオーバーフローは系から除去され、めっき液の大部分は 30 分の成膜時間で消費された。比較のために、0.03 wt% SDS を添加した同じめっき液の液体中においても成膜した。

### 2.2.2 評価方法

成膜した皮膜の厚さは、蛍光 X 線膜厚計 (Fischer Instruments Fischerscope

XDL-B) を用いて測定した。皮膜の表面形態は光学顕微鏡 (Keyence VHX-500) で観察した。皮膜の結晶は、X線回折装置 (Rigaku SmartLab、Cu ターゲットあり) を用いて  $\theta$ -2 $\theta$  スキャンにより測定した。

### 2.3 結果と考察

#### 2.3.1 膜成長速度

フォームを用いた無電解めっきの重要な問題は、フォームの液体含有量が従来のめっき浴に比べはるかに小さいため、膜成長速度が不十分なことである。電気めっきの場合、電流によってイオンが輸送され、同じ電流密度の液状めっき液とフォームとの間の膜成長速度に有意差はない。一方、無電解めっきでは、膜成長速度は金属イオンの拡散速度と基板表面での化学反応の速度に支配される。フォームの欠点は、イオンの輸送経路およびイオンの接触面積が両方とも制限されることである。その結果、基板を流動の無いフォーム中に単に置くことによって無電解めっきを行うと、膜成長速度は非常に遅かった。このような皮膜は、不透明で灰色の外観を有していた。一方、基板を回転させてフォームと相対的な流れを発生させると膜成長速度が著しく改善された。

表1に基板回転速度および SDS 濃度を変化させた条件下での膜成長速度を列挙する。フォームでは、イオンの輸送は液膜およびプラトー境界のみで起こる<sup>26)</sup>。そのためフォームの流れは、イオンの輸送を補助するのに有効であった。また、フォームの流れは、めっき液と基板との均一な接触性を高めた。フォームのもう一つの欠点は、フォーム中の液体が重力によって排出され、時間とともにフォーム中のイオン含有量が減少することである<sup>27)</sup>。この排出プロセスは、めっき液に界面活性剤を添加し表面粘度を増加させることによって軽減することが

できる<sup>28)</sup>。さらに、界面活性剤は、ギブスの弾性やマランゴニ効果などによってフォームを安定化させることが知られている<sup>29,30)</sup>。したがって、SDSの添加は、フォームを通して安定したイオン輸送を促進するのに有効であった。一方、基板の回転が過度に増加すると、遠心力によって容器内のフォームに不均一な空間が生じ、基板とフォームとの不均一な接触が生じる。さらに、過剰量のSDSは、ミセルの形成およびめっき液のゲル化を誘導した。本研究では、90~120 rpmの基板回転速度および0.1~0.3 wt%のSDS濃度で良好な膜成長が得られた。

### 2.3.2 表面形態

基板の回転速度およびSDS濃度は、膜の形態および膜成長速度に影響を与えた。図3に0.3 wt%のSDS濃度および0 (a1)、30 (a2)、90 (a3)、および120 rpm (a4)の基板回転速度を有するフォームで成膜された膜の光学顕微鏡写真を示す。比較のため基板の回転速度が30 (b1) および120 rpm (b2)である従来の液体で成膜された膜の光学顕微鏡写真も示している。基板回転速度が遅いと膜成長が悪く、元の基板上の研磨傷の線が膜表面上で依然として見えた。表面粗さは基板の回転速度が増加するにつれて減少し、120 rpmの基板回転で鏡面の膜が得られた。膜表面にピンホールに起因する欠陥はほとんど見られなかった。

図4に表面形態に対するSDS濃度の影響を示す。膜は、0.03 (a1)、0.05 (a2)、0.3 (a3)、および0.5 wt% (a4)のSDS濃度で生成されたフォームの中で基板回転速度を120 rpmに固定することによって成膜した。比較のために、従来の液体で成膜した皮膜を(b)に示す。0.03 wt%のSDS濃度で成膜した皮膜は、基板の研磨傷が残った粗粒面を有していた。しかし、膜の平滑性は、SDS濃度の増加とともに改善した。0.5 wt%のSDS濃度のフォームで成膜した皮膜は、

液体で成膜した皮膜よりも良好な平滑性を有していた。

### 2.3.3 結晶性

図5に基板回転速度 30 (a)、60 (b) および 120 rpm (c) で、SDS 濃度 0.3 wt% で生成されたフォームで成膜した皮膜の X 線回折パターンを示す。鉄基板からの回折ピークは数値的に差し引いた。一つのピークが 44.6°で観察された。これは膜が基板表面に平行な (111) 面に優先的な結晶配向を有することを示している。低回転速度で成膜した皮膜は結晶性が悪かったが、回転速度が増加すると結晶成長が増強され、より強く明確な回折ピークが得られた。

図6に 0.005 (a)、0.03 (b) および 0.3 wt% (c) の SDS 濃度で生成したフォーム中で、基板回転速度 120 rpm で成膜した皮膜の回折パターンを示す。SDS 濃度を増やすことによって結晶化度が改善された。液体で成膜した皮膜の結果も、この図の曲線 (d) で示している。

結晶化度の向上は、図7に示すように、(111) 面の回折ピークの半値幅をプロットすることにより解明することができる。シェラー定数を 0.94<sup>3D)</sup>と仮定してシェラーの式を用いて推定した結晶粒径は、SDS 濃度 0.03 wt%のフォームで成膜した皮膜では 14 nm であり、SDS 濃度を 0.5 wt%に増加させると 35 nm に増加した。参考として、従来の液体で成膜したときの結晶粒径は 13 nm であった。

基板回転および SDS 濃度の適切な条件下で、フォームにおける結晶成長は、従来のめっき液における結晶成長に匹敵した。

### 2.4 結論

従来の液状めっき液の代わりにめっき液のフォームを使用することによっても無電解ニッケルめっきを成膜することができた。フォームでは、イオンの供給不足による膜成長速度の低下が問題であった。しかし、基板の回転によってフォームの流れをつくり、かつ、めっき液に界面活性剤を添加することによって膜成長速度が増加し、表面形態が改善され、結晶成長が向上した。ピンホールやピットに起因する欠陥は観察されなかった。

成膜に必要なめっき液量は、従来の方法の約 1/6 であった。特に無電解めっきにおけるめっき液量の削減は、コストおよび環境負荷を抑制につながる大きな利点である。

フォームを用いた電気めっきでは、耐食性を改善するのに有効であるという結果が得られた。今回の結果は、同様の効果が無電解めっきで期待できることを示唆している。フォームの使用は、無電解めっきにとっても有望で費用効果の高い戦略であると結論付けることができる。

参考文献

- 1) K. Parker, *Plating Surf. Finish.* 79, 29 (1992).
- 2) J. Sudagar, J. Lian, and W. Sha, *J. Alloys Compd.* 571, 183 (2013).
- 3) Y. Shacham-Diamand, T. Osaka, Y. Okinaka, A. Sugiyama, and V. Dubin, *Microelectron. Eng.* 132, 35 (2015).
- 4) W. J. McLay and F. P. Reinhard, *Met. Finish.* 109, 540 (2011).
- 5) D. Fister, *Met. Finish.* 109, 562 (2011).
- 6) M. Monev, L. Mirkova, I. Krastev, Hr. Tsvetkova, St. Rashkov, and W. Richter, *J. Appl. Electrochem.* 28, 1107 (1998).
- 7) W. L. Tsai, P. C. Hsu, Y. Hwu, C. H. Chen, L. W. Chang, J. H. Je, H. M. Lin, A. Groso, and G. Margaritondo, *Nature* 417, 139 (2002).
- 8) P.-C. Hsu, S.-K. Seol, T.-N. Lo, C.-J. Liu, C.-L. Wang, C.-S. Lin, Y. Hwu, C. H. Chen, L.-W. Chang, J. H. Je, and G. Margaritondo, *J. Electrochem. Soc.* 155, D400 (2008).
- 9) H. Vogt and R. J. Balzer, *Electrochim. Acta* 50, 2073 (2005).
- 10) J. Eigeldinger and H. Vogt, *Electrochim. Acta* 45, 4449 (2000).
- 11) R. J. Balzer and H. Vogt, *J. Electrochem. Soc.* 150, E11 (2003).
- 12) I. Ohno, O. Wakabayashi, and S. Haruyama, *J. Electrochem. Soc.* 132, 2323 (1985).
- 13) M. Sone, T. M. Chang, and T. Shimizu, *Hyomen Gijutsu* 65, 167 (2014) [in Japanese].
- 14) H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, *Chem. Lett.* 11, 1086 (2002).
- 15) H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, H. Yan, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, *Surf. Coatings Technol.* 173, 285 (2003).

- 16) H. Yoshida, M. Sone, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, H. Yan, S. Ichihara, and S. Miyata, *Thin Solid Films* 446, 194 (2004).
- 17) H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, and S. Miyata, *Surf. Coatings Technol.* 182, 329 (2004).
- 18) H. Yan, M. Sone, A. Mizushima, T. Nagai, K. Abe, S. Ichihara, and S. Miyata, *Surf. Coatings Technol.* 187, 86 (2004).
- 19) Y. Yamada, S. Mitsuya, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui, *J. Chem. Eng. Jpn.* 43, 966 (2010).
- 20) Y. Yamada, Y. Fujisawa, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui, *Hyomen Gijutsu* 63, 531 (2012).
- 21) Y. Yamada, Y. Fujisawa, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui, *Hyomen Gijutsu* 63, 266 (2012) [in Japanese].
- 22) Y. Yamada, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui, *Hyomen Gijutsu* 63, 269 (2012) [in Japanese].
- 23) H. Wakabayashi, N. Sato, M. Sone, Y. Takada, H. Yan, K. Abe, K. Mizumoto, S. Ichihara, and S. Miyata, *Surf. Coatings Technol.* 190, 200 (2005).
- 24) A. Mizushima, M. Sone, H. Yan, T. Nagai, K. Shigehara, S. Ichihara, and S. Miyata, *Surf. Coatings Technol.* 194, 149 (2005).
- 25) Y. Yamada, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui, *Hyomen Gijutsu* 63, 329 (2012) [in Japanese].
- 26) P. J. Wilde, in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, ed. P. Somasundaran (Taylor & Francis, London, 2006) 2nd ed., Vol. 4, p. 2613.
- 27) D. Weaire and S. Hutzler, *The Physics of Foams* (Clarendon Press, Oxford, U.K., 1999) p. 126.
- 28) A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley, New York, 1982) p. 485.



- 29) H. Kimizuka and T. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 24, 230 (1951).
- 30) T. Tamura and Y. Kaneko, in Surface and Interfacial Tension, Measurement Theory, and Applications, ed. H. Stanley (Marcel Dekker, New York, 2004) p. 91.
- 31) H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures (Wiley, New York, 1974) p. 687.

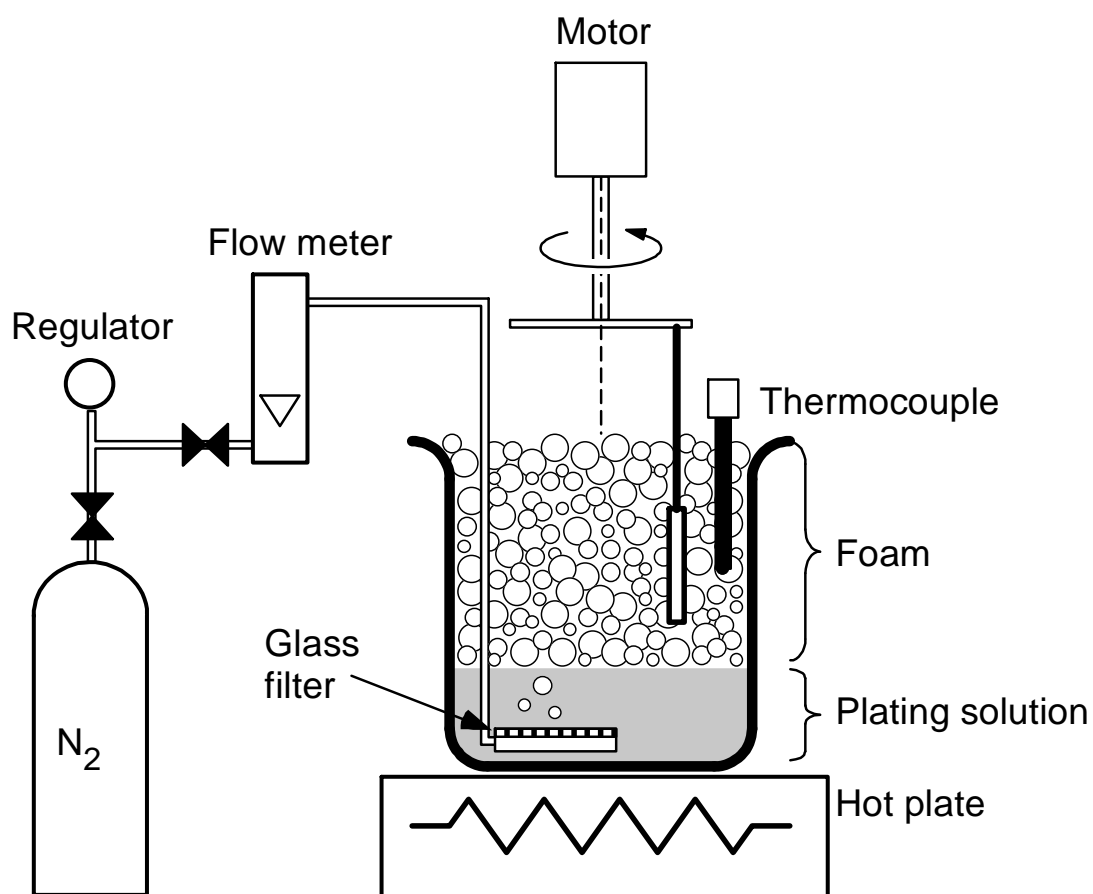


図1 フォームを用いた無電解めっきシステムの概略図。



図2 典型的なフォームの写真。

表1 異なる SDS 濃度および基板回転速度のフォームにおける無電解めっきの膜成長速度と液体中での膜成長速度。

| Electrolyte | SDS<br>(wt %) | Substrate rotation (rpm) |     |      |     |
|-------------|---------------|--------------------------|-----|------|-----|
|             |               | 30                       | 60  | 90   | 120 |
| Foam        | 0.03          | 3.0                      | 1.8 | 3.0  | 9.0 |
|             | 0.05          | 6.6                      | 5.4 | 6.0  | 9.0 |
|             | 0.1           | 5.4                      | 4.8 | 8.4  | 8.4 |
|             | 0.3           | 4.8                      | 3.6 | 8.4  | 6.0 |
|             | 0.5           | 7.8                      | 5.4 | 6.6  | 2.4 |
| Liquid      | 0.03          | 9.6                      | 7.8 | 10.2 | 7.2 |

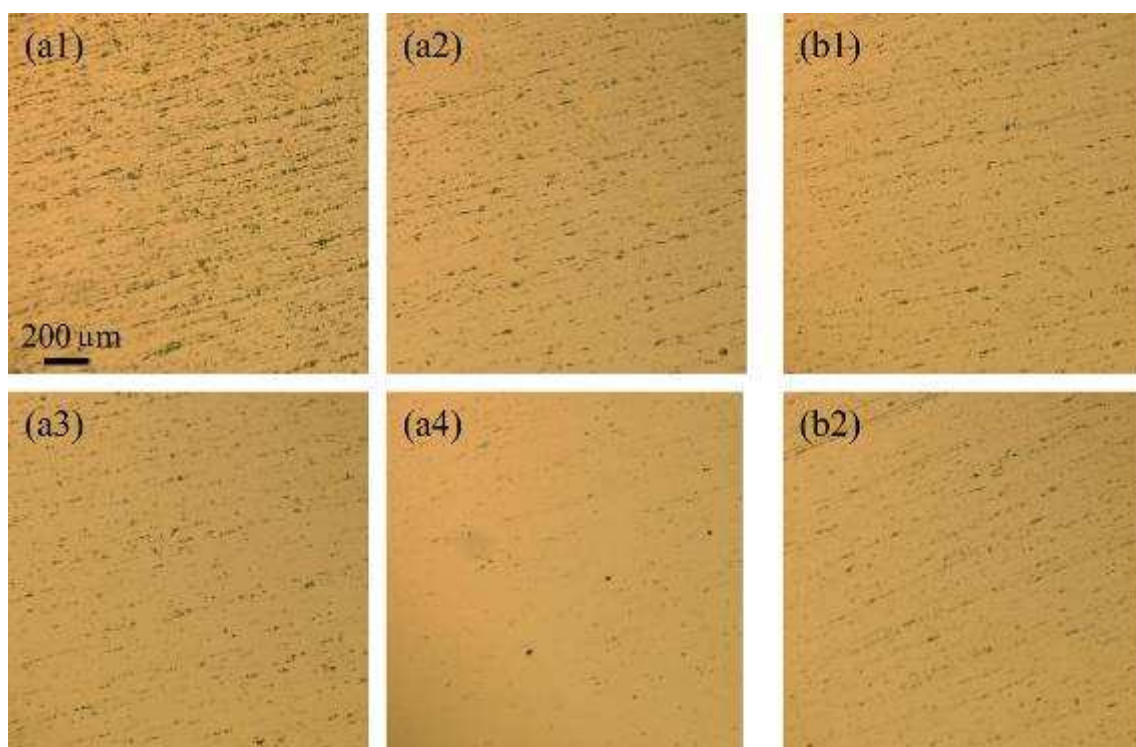


図3 SDS濃度0.3 wt%、基板回転速度0 (a1)、30 (a2)、90 (a3)、および120 rpm (a4) のフォームで成膜された皮膜と基板回転速度30 (b1) および120 rpm (b2) の液体で成膜された皮膜の光学顕微鏡写真。

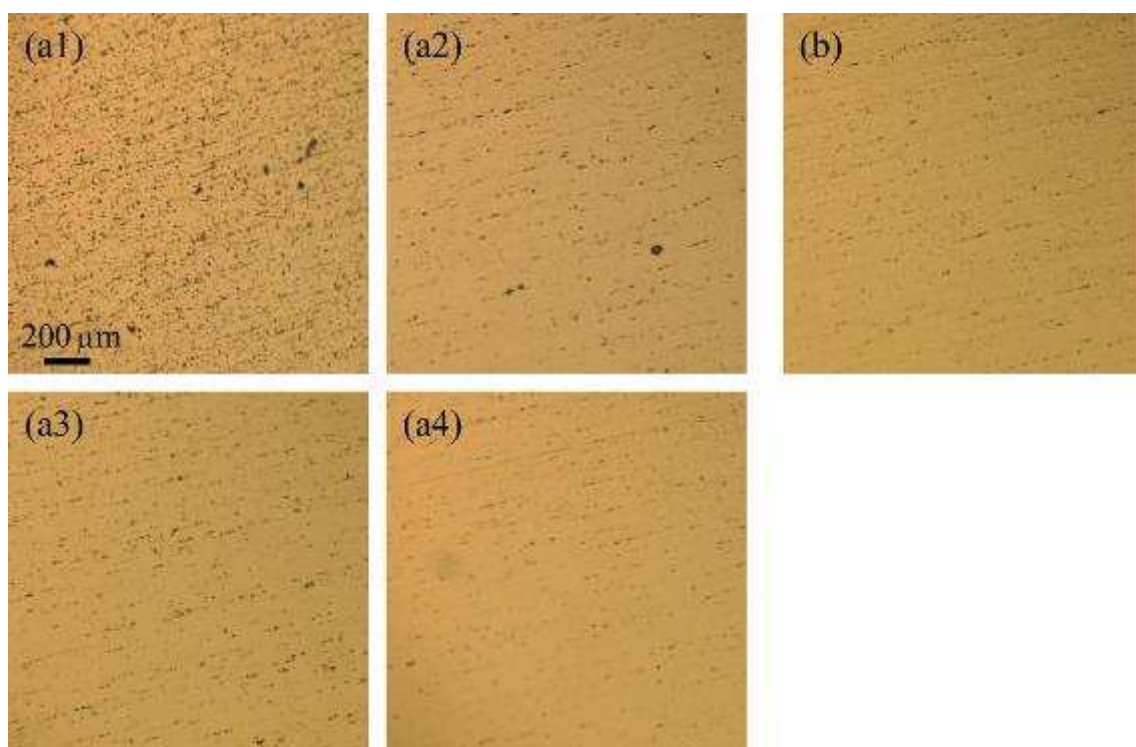


図4 基板回転速度 120 rpm、SDS 濃度 0.03 (a1)、0.05 (a2)、0.3 (a3)、および 0.5 wt% (a4) のフォームで成膜した皮膜と液体で成膜した皮膜 (b) の光学顕微鏡写真。

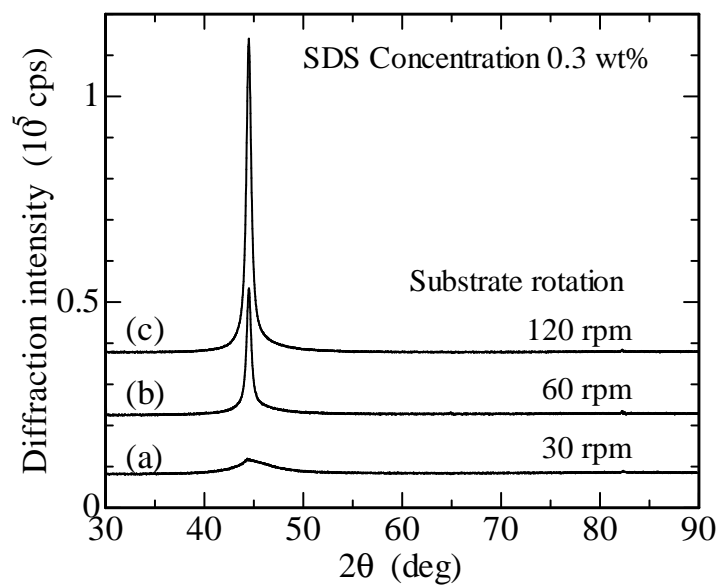


図5 基板回転速度 30 (a)、60 (b)、120 rpm (c)、SDS 濃度 0.3 wt%のフォームで成膜した皮膜の X 線回折パターン。

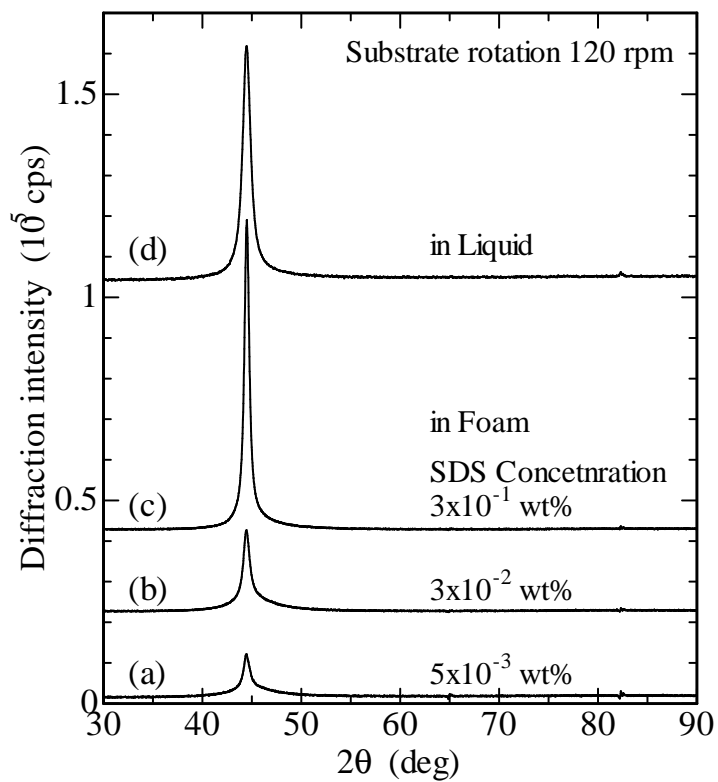


図6 SDS濃度 0.005 (a) 、0.03 (b) 、および 0.3 wt% (c) 基板回転速度 120 rpm のフォームで成膜した皮膜と液体 (d) で成膜した皮膜の X 線回折パターン。



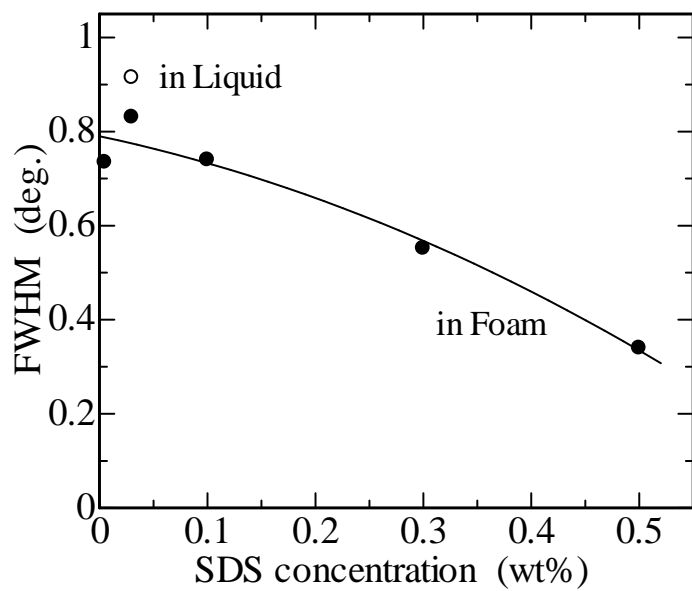


図7 フォーム（黒丸）および液体（白抜きの円）における異なる SDS 濃度で成膜した皮膜の（111）回折ピークの半値幅。基板回転速度は 120 rpm。

## 第 3 章

# 流動型装置を用いたフォームめっき

## 第3章 流動型装置を用いたフォームめっき

### 3.1 はじめに

電気めっきは、欠かすことのできない表面処理技術で、性能の向上、寿命の延長、材料の外観向上など、工業的に広く活用されている。同様に無電解めっきは、ガラス、セラミック、およびポリマー基板上に厚い電気めっき膜を成長させるためのシード層を成膜するのに有用な技術である。それらの技術的重要性にもかかわらず、電気めっき法および無電解めっき法ともに根本的な問題を抱えている。

ピンホールは、めっき皮膜の最も重要な問題の一つである。電析の際に水の電気分解によって生成される水素気泡が基板表面に付着し、その場で膜成長を邪魔することにより、膜に基板まで達する針で刺したような穴が発生する<sup>1,2,3)</sup>。無電解めっきでは、還元剤の酸化反応中に水素が生成される<sup>4)</sup>。ピンホールの発生を防止する従来の方法は、めっき液の攪拌、バブリング、超音波振動などにより基板表面から水素気泡を除去する方法である。しかし、表面積対体積比が大きいため小さな気泡は表面張力によって基板表面に強く付着する傾向があり、流動する液体の浮力または抗力によって離脱することは容易ではない<sup>5,6,7)</sup>。

ピンホールは、めっき皮膜の耐食性を著しく低下させる。例えば、ニッケル膜は、犠牲的な効果なしに基板を保護するバリア機能を有することが知られている。しかし、ピンホールの影響を避けて実用的な耐食性を得るためには、少なくとも 10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 30  $\mu\text{m}$  の膜厚が必要である<sup>8)</sup>。最小限の膜厚で実用的な耐食性を得ることができれば有意義である。

最近の研究では、従来とは異なるめっき媒体を使用してピンホールの問題を解決する可能性が明らかになった。Yoshida らは、めっき液と超臨界二酸化炭素からなるエマルジョンで成膜を行う新しい電気めっき技術を提案した<sup>9,10</sup>。この方法では、電気ニッケル膜のピンホール数が顕著に減少した<sup>11,12</sup>。Yamada らは、大気圧下でめっき液に窒素ガスをバブリングすることにより発生したフォームを用いて電気めっきを実現する技術を開発した<sup>13</sup>。フォームは、水素気泡をフォームの中に取り込むか、または表面から押し流すことによって効率的に除去することが分かった<sup>14</sup>。結果として、フォームを用いた電気めっきは、ピンホールの低減に効果的であった。フォームによって成膜されたニッケル膜は、液体で成膜された皮膜と比較して、優れた耐食性を示した<sup>15</sup>。この方法は、装置の単純さおよび大気圧での操作の容易さのために実用的であると思われる。

前章では、適切な条件下で生成されたフォームを用いることによって無電解めっきを施すことが可能であることを示した<sup>16</sup>。膜成長速度は、液体よりもフォームの方がはるかに小さいが、フォーム中の基板を回転させることによって高められた。この結果は、基板表面上にフォームの流れを生成することの重要性を示した。一方、フォームを用いた無電解めっきのピンホールや耐食性については、まだ検討されていない。

そこで我々は、基板表面に新鮮なフォームを連続的に供給する新しい装置を設計製作した。本章では、フォームの流速の違いによる影響を調べるとともに、フェロキシル試験により皮膜のピンホールおよび耐食性を評価した結果を述べる。

## 3.2 実験

### 3.2.1 実験装置および成膜

めっき液のフォームは、市販の次亜リン酸塩ベースの無電解ニッケルめっき液、トップ ニコロン F-153（奥野製薬工業(株)）から生成され、このフォームの流れの中で成膜を行った。図 1 は、めっき液リザーバー、めっき容器、および受け容器からなるフォームを用いた流動型無電解めっきシステムの概略図を示す。めっき液リザーバーは、1 L のめっき溶液が充填されたガラスビーカーであり、界面活性剤として 0.1 wt% のドデシル硫酸ナトリウム（SDS）が添加されている。リザーバーはホットスターラーで 85 °C に加熱した。めっき容器は内径 8 cm、高さ 30 cm のガラス円筒である。めっき液はサイフォンを介してリザーバーからめっき容器に移した。めっき容器内の液面は、めっき液リザーバーの高さを調整することによって深さ 9.5 cm に維持した。めっき容器の底部にメッシュサイズ 40  $\mu\text{m}$  の球形ガラスフィルター（直径 4 cm）を介して窒素ガスを供給することによりフォームを生成した。窒素流量は 0.2~1 L/分の範囲で調整した。窒素ガスを数分間供給した後、フォームがめっき容器を満たし、受け容器内にオーバーフローして、めっき容器内で安定したフォームの流れを生成する。めっき容器はウォーターバスで 85 °C に加熱した。窒素ガスは、ガラスフィルターに流入する前にウォーターバスに通すことによって予熱した。

基板には、2.5×4 cm<sup>2</sup> の鉄試験片 B-51（(株)山本鍍金試験器）を用いた。その中心を液面より 5 cm 上に置き、30 cm/分、2.5 cm のストロークで垂直方向に揺動させた。基板は予め亜鉛で被覆されているため 7% HCl 水溶液に浸漬して亜鉛層を除去した後、成膜直前に純水で洗浄した。比較のためにフォームを発生させることなく従来の液体中でも成膜した。評価に用いた皮膜は厚さ 2  $\mu\text{m}$ 、異なる

る窒素流量で生成されたフォームまたは液体を用いて成膜した。

#### 3.2.2 評価方法

成膜した皮膜の厚さは、蛍光 X 線膜厚計 (Fischer Instruments Fischerscope XDL-B) を用いて測定した。皮膜の表面形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM、Hitachi S-3700N) を用いて観察した。皮膜の結晶性は、X 線回折装置 (Rigaku SmartLab、Cu ターゲットあり) を用いて  $\theta$ - $2\theta$  スキャンし測定した。皮膜中のリン濃度を電子線マイクロアナライザー (EPMA) (JEOL JXA-8900M) で分析した。皮膜の耐食性は、日本工業規格 (JIS) H8617 : 1991 に記載された手順にしたがって、フェロキシル試験によって調べた。10 g/L ヘキサシアノ鉄(II)酸三水和物、10 g/L ヘキサシアノ鉄(III)カリウム、60 g/L 塩化ナトリウムの水溶液に浸漬した濾紙を 5 分間試料の表面に付着させた後剥がし、濾紙上に現れた腐食斑点をデジタルカメラで記録し、画像を二値化して腐食面積率を得た。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 膜成長速度

図 1 に示す装置を使用することによりフォームを発生した。図 2 は、めっき容器の側面より観察したフォームの写真 (a)、およびオーバーフローからサンプリングされたフォームの光学顕微鏡写真 (b) を示す。この図に示されているフォームは、窒素流速 0.5 L/分で生成した。フォームは、薄い液膜によって分離された多面体の気泡からなることが観察された。画像 (b) から得られたフォームの平均直径は 0.48 mm であり、オーバーフローしたフォームの体積および重量から計算された含液率は 1.7 vol%であった。この研究で測定できなかった基板

周囲のフォーム中の液体の割合は、フォームがオーバーフロー槽に到達する前にかかなりの量の液体がフォームから排出されたため、この値より高いと考えられる<sup>17)</sup>。また、窒素流速は、フォームの直径または含液率に大きな影響を与えなかった。図2から明らかのように、この系で使用されるフォームは、従来のめっき技術において液体を攪拌するために使用される気泡とは異なる。従来の気泡は、液体中に個別に浮遊する球状の気泡である。図2は、フォーム中のイオン経路が薄い液膜およびプラトー境界に限定されることを示唆している<sup>18)</sup>。したがって、従来の液体を単にフォームで置き換えるとイオン供給が不十分になる。流れの無いフォームでは、膜成長速度は非常に小さく、析出した膜は灰色で不透明な外観を有していた。しかし、皮膜の成長は、フォームの流れを発生させることによって、すなわち物理的にイオン輸送を助けることによって顕著に改善された。

図3は、異なる流量の窒素ガスで生成されたフォームで成膜した皮膜の膜成長速度を示す。膜成長速度は、窒素ガスの流量が増加するにつれて、すなわちフォームの流速が増加するにつれて増加することが観察された。1 L/分の窒素流量は、20 cm/分のフォーム流速に対応する。従来の液体で無電解めっきした場合、膜成長速度は12.3  $\mu\text{m}/\text{h}$  であり、これはめっき液の供給者からの技術情報<sup>19)</sup>にしたがい良好である。一方、フォームで得られた皮膜の膜成長速度は液体よりも実質的に小さかった。フォームで達成できる最大の膜成長速度は、フォームの流れの制御に依存するよう見えた。現在の実験装置では、窒素流速が1 L/分を超えるとフォームの流れが不均質になった。そのため、窒素ガスの流量を増加させることによる膜成長速度には上限があるよう見えた。

### 3.3.2 表面形態

厚さ 2  $\mu\text{m}$  の皮膜を窒素流速 0.4~1 L/分で生成したフォームおよび液体で成膜した。いずれの場合も均一で鏡面の皮膜が得られた。窒素流量 0.2 L/分では、現在の装置で 2  $\mu\text{m}$  の膜厚を得るのに十分ではなかった。2  $\mu\text{m}$  の膜厚では元の基板上の研磨傷が目視によっても膜表面上に観察された。しかし、フォーム中で成膜した皮膜にはピンホール欠陥は観察されなかった。一方、液体で成膜した皮膜はピンホールに起因する可能性があるいくつかのスポットが観察された。フォームを用いた無電解めっきにおいても、フォームを用いた電気めっきで観察されたのと同じ機構によって基板表面から水素気泡を除去するのに寄与していると考えられる<sup>14)</sup>。

図4は、0.4 L/分 (a)、0.6 L/分 (b)、0.8 L/分 (c)、および 1.0 L/分 (d) の窒素流速で生成したフォームで成膜した皮膜の SEM 画像を示す。比較のために、図4 (e) は、液体で成膜した皮膜のピンホールの周りの位置の SEM 像を示す。0.4 L/m の窒素流速で生成されたフォームで成膜した皮膜では粒状の表面が観察された。窒素流量を 0.6~0.8 L/分に増加させることにより表面平滑性が改善された。1.0 L/分の窒素流速では、皮膜形態に不規則性が現れた。1.0 L/分の窒素流量でフォームの流れが不均一になったために形態的な不規則性が誘発された可能性がある。フォームで成膜した皮膜にピンホールは観察されなかった。

### 3.3.3 結晶性

皮膜の結晶性は、種々の皮膜特性に決定的な影響を与えるので重要である。フォームおよび液体で成膜した皮膜の結晶性を X 線回折によって分析した。

図5は、0.4 L/分 (a)、0.6 L/分 (b)、0.8 L/分 (c)、および 1.0 L/分 (d) の窒



素流速で生成したフォームで成膜した皮膜の広角回折パターンを示す。液体で成膜した皮膜の回折パターン (e) に示した。鉄基板からの回折は、数値的に差し引いた。65°の小さなピークは基板から生じたものである。すべての皮膜は、ニッケルの (111) 面に対応する 44.7°に単一の回折ピークを示した。この範囲の回折角において 51.9°における (200) および 76.4°における (220) のような他の面は観察されなかった。この結果は、これらの皮膜が基板表面に平行な (111) 面を優先する結晶配向を有することを示している。従来の液体で成膜した皮膜は、1.6°の半値幅を有する鋭い回折ピークを有し、フォームで成膜した皮膜は、2.5~5°の半値幅を有するより広いピークを示した。シェラー定数 0.94 のシェラー式で計算した結晶子サイズを図 6 に示す。液体で成膜した皮膜は 3.6 nm の結晶子サイズを有したが、フォームで成膜した皮膜は約 2 nm とかなり小さかった。また、フォームを用いた電気めっき<sup>20)</sup>や超臨界二酸化炭素のエマルジョンを用いためっきでも結晶子サイズの縮小が報告されている<sup>21,22)</sup>。これらの不均質媒体中で皮膜が不連続に成長し、微結晶の連続的な成長が抑制されると考えられる。

結晶子サイズに影響を及ぼし得る別の要因は、皮膜中のリン含有量である。一般的に、次亜リン酸塩ベースの無電解ニッケルめっき液で成膜したニッケル膜は、必然的に一定量のリンを含み、これはニッケルの結晶性を低下させる<sup>23,24)</sup>。本研究では、EPMA 測定の結果、液体で成膜した皮膜中のリンの原子濃度が 4.4%であったのに対し、フォームを用いて成膜した皮膜は約 6.6%であった。リン含有量は、窒素流量に明白な依存性を有さなかった。また、フォームで成膜した皮膜のリン含有量が高い理由は明らかではない。しかし、リンの量が多いと、皮膜をフォーム中で成膜するときに X 線回折ピークが広がる可能性もある。結晶子サイズの減少は、膜の表面平滑性、光沢度および機械的強度を改善する

のに有利であると言える<sup>25)</sup>。

#### 3.3.4 耐食性

本章の主な目的の一つは、フォームを用いて成膜した皮膜の耐食性を調べることである。図7は、フォーム(a-d)および液体(e)で成膜した皮膜のフェロキシル試験において濾紙の表面上に観察された腐食点を示す。これらの皮膜の厚さは2  $\mu\text{m}$  である。一般に、無電解ニッケル皮膜は、電気ニッケルと比較して耐食性に優れている<sup>26)</sup>。しかし、2  $\mu\text{m}$  の膜厚では十分な耐食性を得るには薄すぎる。耐食性を評価するためには、厚さ10~25  $\mu\text{m}$  の膜を使用することが慣例である<sup>27,28)</sup>。結果として、図7(e)に示すように、液体で成膜した皮膜はかなりの腐食を受けた。一方、フォームで成膜した皮膜は、この薄い膜厚であっても液体で成膜した皮膜と比べて著しく小さい腐食であった。

耐食性の向上はフォームによる水素気泡の除去に起因するピンホール密度の減少を反映していると考えられる。図7の画像を二値化して、図8に示すような腐食面積の割合を得た。液体で成膜した皮膜は20%の腐食率を有していた。一方、フォームで成膜した皮膜の腐食面積はかなり小さかった。0.6 L/分の窒素流速で生成したフォームで成膜した場合の腐食面積は、わずか0.1%であった。この成膜条件下の皮膜は、SEMおよびX線分析によって明らかになったように、結晶子サイズが小さい平滑な表面を有していた。これらの結果は、フォームを用いた無電解めっきによって、高密度でピンホールの少ない均一な膜が得られたことを示している。

#### 3.4 結論

めっき液のフォームを用いた無電解ニッケルめっきの膜成長速度は、イオン輸送のための経路が限られているため、液体での成膜に比べてかなり遅い。しかし、窒素ガスの流量の増加、すなわちフォームの流速の増加に伴って改善された。フォームで成膜した皮膜は、ピンホールのない滑らかな表面形態を有していた。さらに、フォームで成膜した皮膜は、液体で成膜した皮膜よりも小さな結晶子サイズを有していた。これはおそらく、フォームにおける不連続な皮膜の成長によるものである。また、フォームで成膜された皮膜は、液体で成膜した皮膜よりも高いリン含有量を有し、結晶子サイズを減少させるのにも貢献する。フォームを用いた無電解めっきの最も顕著な効果は、耐食性の改善であった。2  $\mu\text{m}$  という薄い膜厚にもかかわらずフォームで成膜した皮膜は、フェロキシル試験によってわずか0.1%の腐食面積率を示した。優れた耐食性は、SEM観察によって解明されたピンホールフリーの膜形態を反映している。ピンホールは腐食の最大の原因であるが、結晶粒子が緻密（微細）となったことで、膜厚を薄くしても高い被覆率が保たれたことも耐食性の改善に寄与したと考えられる。これらの特徴は、滑らかな表面、高い物理的強度、および高い化学安定性を有する薄膜を作製するために、フォームを用いた無電解めっきが魅力的であることを示している。フォームの流れは、フォームで成膜するときの皮膜特性を決定する重要な要因であることが判明した。窒素流量の単純な増加は、必ずしもより高い流速の均一な流れをもたらすとは限らない。装置の最適化が、将来の実用化のために無電解フォームめっきの特徴を最大にする鍵であると考えられる。

参考文献

- 1) M. Monev, L. Mirkova, I. Krastev, H. Tsvetkova, S. Rashkov, W. Richtering, Effect of brighteners on hydrogen evolution during zinc electroplating from zincate electrolytes, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1107–1112.
- 2) W.L. Tsai, P.C. Hsu, Y. Hwu, C.H. Chen, L.W. Chang, J.H. Je, H.M. Lin, A. Groso, G. Margaritondo, Electrochemistry: Building on bubbles in metal electrodeposition, *Nature* 417 (2002) 139.
- 3) P.C. Hsu, S.K. Seol, T.N. Lo, C.J. Liu, C.L. Wang, C.S. Lin, Y. Hwu, C.H. Chen, L.W. Chang, J.H. Je, G. Margaritondo, Hydrogen bubbles and the growth morphology of ramified zinc by electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) D400–D407.
- 4) I. Ohno, O. Wakabayashi, S. Haruyama, Anodic oxidation of reductants in electroless plating, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2323–2330.
- 5) H. Vogt, R.J. Balzer, The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2073–2079.
- 6) J. Eigeldinger, H. Vogt, The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4449–4456.
- 7) R.J. Balzer, H. Vogt, Effect of electrolyte flow on the bubble coverage of vertical gas-evolving electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E11–E16.
- 8) G.A.D. Bari, Nickel plating, Nickel plating, ASM International, Ohio, 1994, pp. 201–212.
- 9) H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, H. Yan, H. Wakabayashi, K. Abe, X.T. Tao, S. Ichihara, S. Miyata, Application of emulsion of dense carbon dioxide in electroplating solution with nonionic surfactants for nickel electroplating, *Surf. Coatings Technol.* 173 (2003) 285–292.
- 10) H. Yoshida, M. Sone, H. Wakabayashi, K. Abe, X.T. Tao, H. Yan, S.

- Ichihara, S. Miyata, New electroplating method of nickel in emulsion of supercritical carbon dioxide and electroplating solution to enhance uniformity and hardness of plated film, *Thin Solid Films* 446 (2004) 194–199.
- 11) H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, S. Miyata, The effects of dense carbon dioxide on nickel plating using emulsion of carbon dioxide in electroplating solution, *Surf. Coatings Technol.* 182 (2004) 329–334.
  - 12) H. Yan, M. Sone, A. Mizushima, T. Nagai, K. Abe, S. Ichihara, S. Miyata, Electroplating in CO<sub>2</sub>-in-water and water-in-CO<sub>2</sub> emulsions using a nickel electroplating solution with anionic fluorinated surfactant, *Surf. Coatings Technol.* 187 (2004) 86–92.
  - 13) Y. Yamada, S. Mitsuya, T. Furuhashi, S. Ichihara, H. Usui, Novel electroplating method using foam of an electrolyte solution, *J. Chem. Eng. Jpn.* 43 (2010) 966–971.
  - 14) Y. Yamada, Y. Fujisawa, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, H. Usui, Removal of a bubble on the surface of solid in liquid using flow of foam, *Hyomen Gijutsu* 63 (2012) 266–268.
  - 15) Y. Yamada, Y. Fujisawa, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, H. Usui, Electroplating of nickel films using stable foam electrolyte solution, *Hyomen Gijutsu* 63 (2012) 531–534.
  - 16) T. Furuhashi, Y. Yamada, S. Ichihara, A. Takai, H. Usui, Electroless plating of Ni thin films using foam of electrolyte, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 02BC06–1–5.
  - 17) D. Weaire, S. Hutzler, *The Physics of Foams*, Clarendon Press, Oxford, U. K., 1999.
  - 18) P.J. Wilde, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* 2nd. ed., volume 4, Taylor and Francis, London, 2006, p. 2613.
  - 19) Okuno Chemical Industries Co. Ltd., Top Nicoron F-153, K-0359.
  - 20) Y. Yamada, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, H. Usui, Effect of

bubble size in the electroplating using foam of electrolyte, Hyomen Gijutsu 63 (2012) 269–271.

- 21) H. Wakabayashi, N. Sato, M. Sone, Y. Takada, H. Yan, K. Abe, K. Mizumoto, S. Ichihara, S. Miyata, Nano-grain structure of nickel films prepared by emulsion plating using dense carbon dioxide, Surf. Coatings Technol. 190 (2005) 200–205.
- 22) A. Mizushima, M. Sone, H. Yan, T. Nagai, K. Shigehara, S. Ichihara, S. Miyata, Nanograin deposition via an electroplating reaction in an emulsion of dense carbon dioxide in a nickel electroplating solution using anionic fluorinated surfactant, Surf. Coatings Technol. 194 (2005) 149–156.
- 23) R.M. Allen, J.B. VanderSande, The structure of electroless nickel-phosphorus coatings as a function of composition, Scr. Metallurgica 16 (1982) 1161–1164.
- 24) P.S. Kumar, P.K. Nair, Effect of phosphorus content on the relative proportions of crystalline and amorphous phases in electroless nickel deposits, J. Materi. Sci. Lett. 13 (1994) 671–674.
- 25) Y. Yamada, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, H. Usui, Adhesion strength of nickel films deposited on aluminum surface in a foam of electrolyte, Hyomen Gijutsu 63 (2012) 329–331.
- 26) D. Baudrand, B. Durkin, Automotive applications of electroless nickel, Metal Finishing 96 (1998) 20–24.
- 27) W.J. Tomlinson, M.W. Carroll, Substrate roughness, deposit thickness and the corrosion of electroless nickel coatings, J. Materi. Sci. 25 (1990) 4972–4976.
- 28) C.H. Hsu, S.C. Chiu, Y.H. Shih, Effects of thickness of electroless nickel deposit on corrosion fatigue damage of 7075-t6 under salt spray atmosphere, Materi. Trans. 45 (2004) 3201–3208.

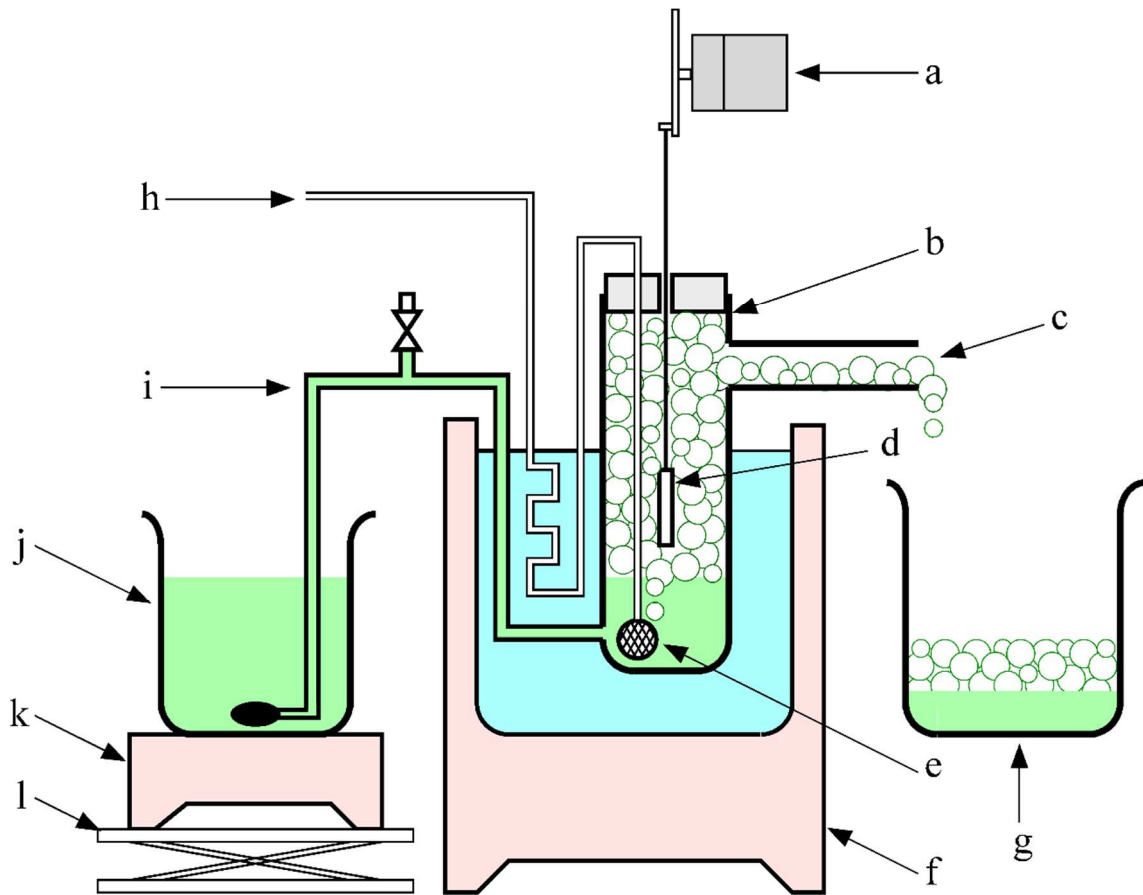


図1 フォームを用いた流動型無電解めっきシステムの概略図。 a:カソードロ  
ッカー、b:めっき容器、c:オーバーフロー、d:基板、e:ガラスフィルター、  
f:ウォーターバス、g:受け容器、h:窒素ガス注入口、i:サイフォン、j:め  
っき液リザーバー、k:ホットスターラー、l:ジャッキ

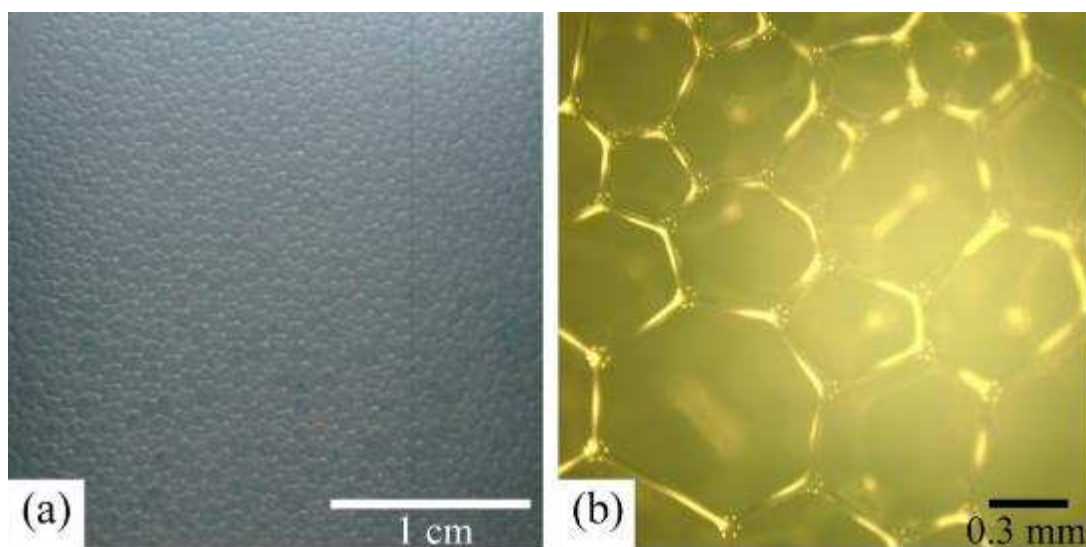


図2 めっき容器側面より観察したフォームの写真 (a)、およびオーバーフロー (b) からサンプリングされたフォームの光学顕微鏡写真。



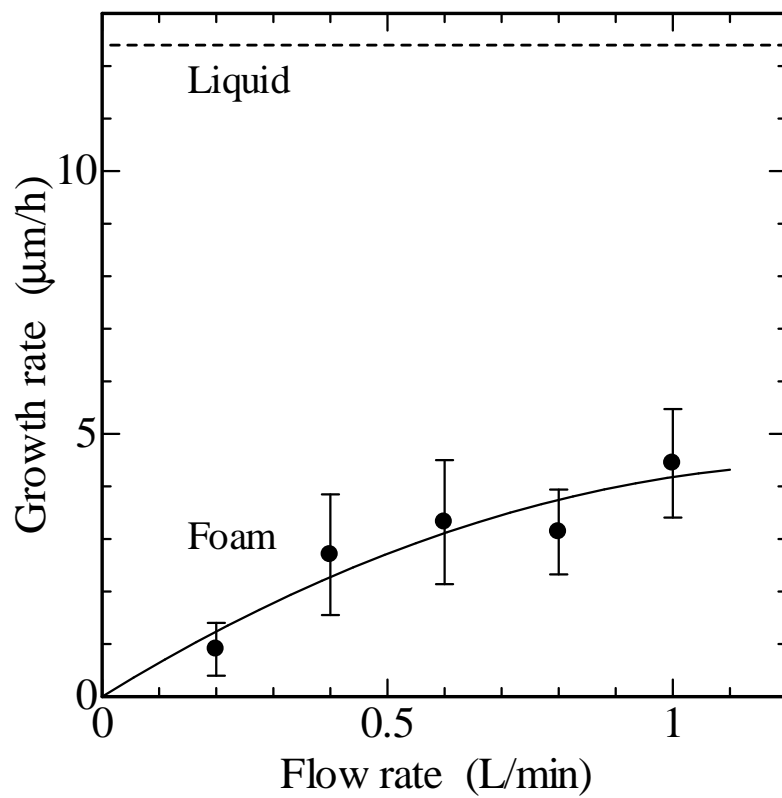


図3 異なる流量の窒素ガス（黒丸）で生成されたフォームで成膜した皮膜の膜成長速度。破線は液体中の膜成長速度。

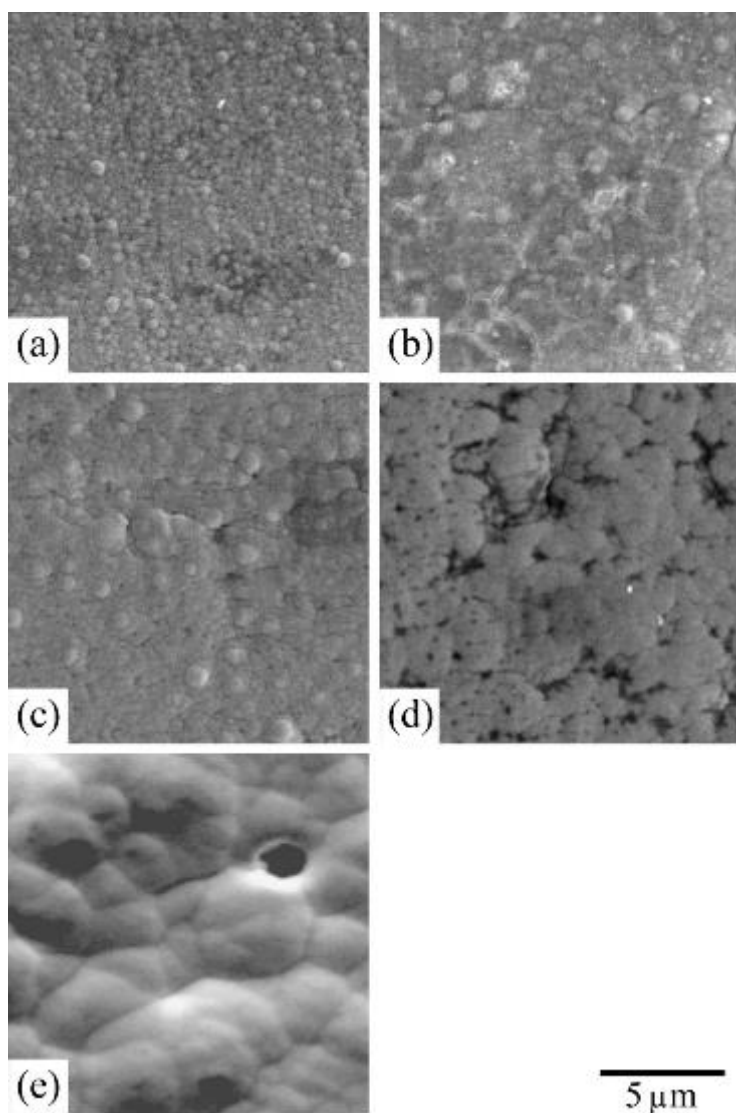


図4 窒素流量 0.4 L/分 (a)、0.6 L/分 (b)、0.8 L/分 (c) および 1.0 L/分 (d) のフォームと液体 (e) で成膜した皮膜の SEM 画像。

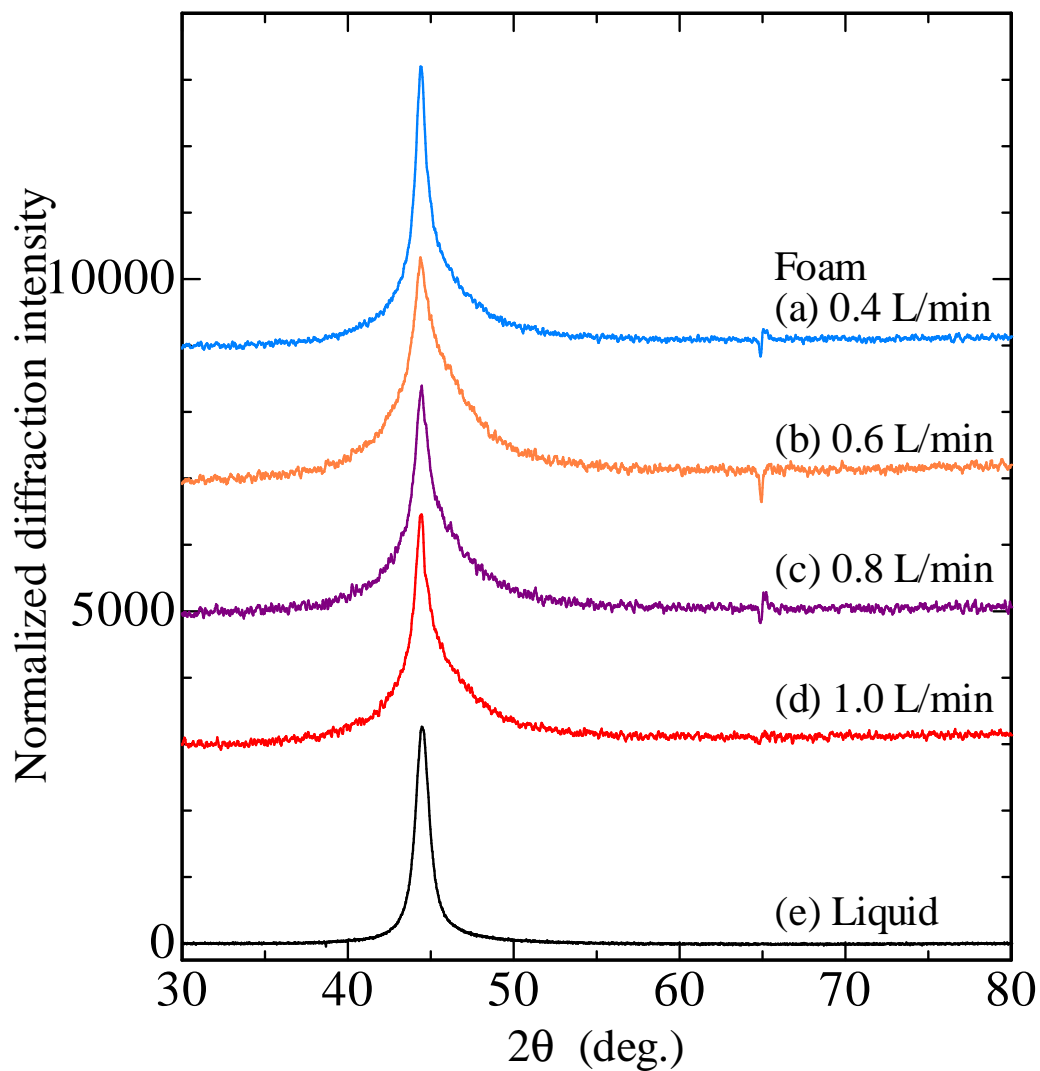


図5 窒素流量 0.4 L/分 (a)、0.6 L/分 (b)、0.8 L/分 (c) および 1.0 L/分 (d) のフォームと液体 (e) で成膜した皮膜の X 線回折パターン。

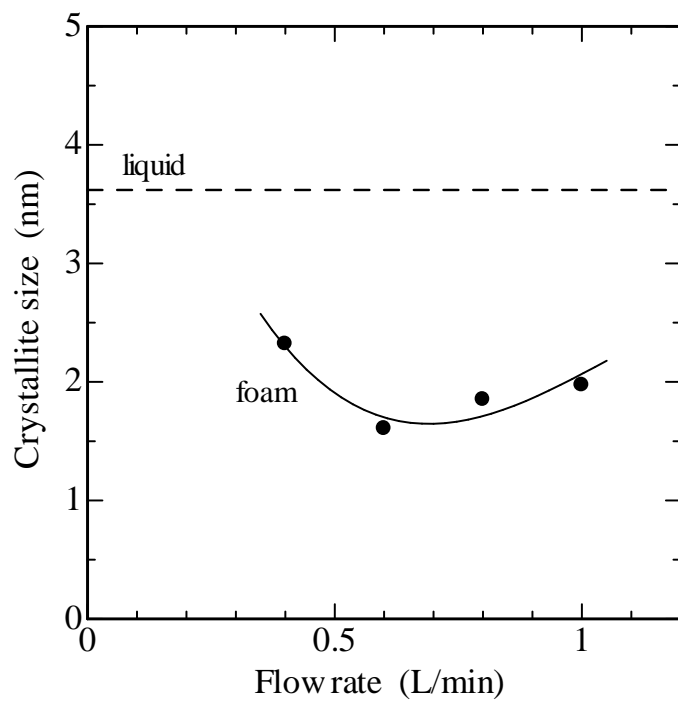


図6 液体（破線）および異なる窒素流量（黒丸）で生成されたフォームで成膜した皮膜の結晶子サイズ。

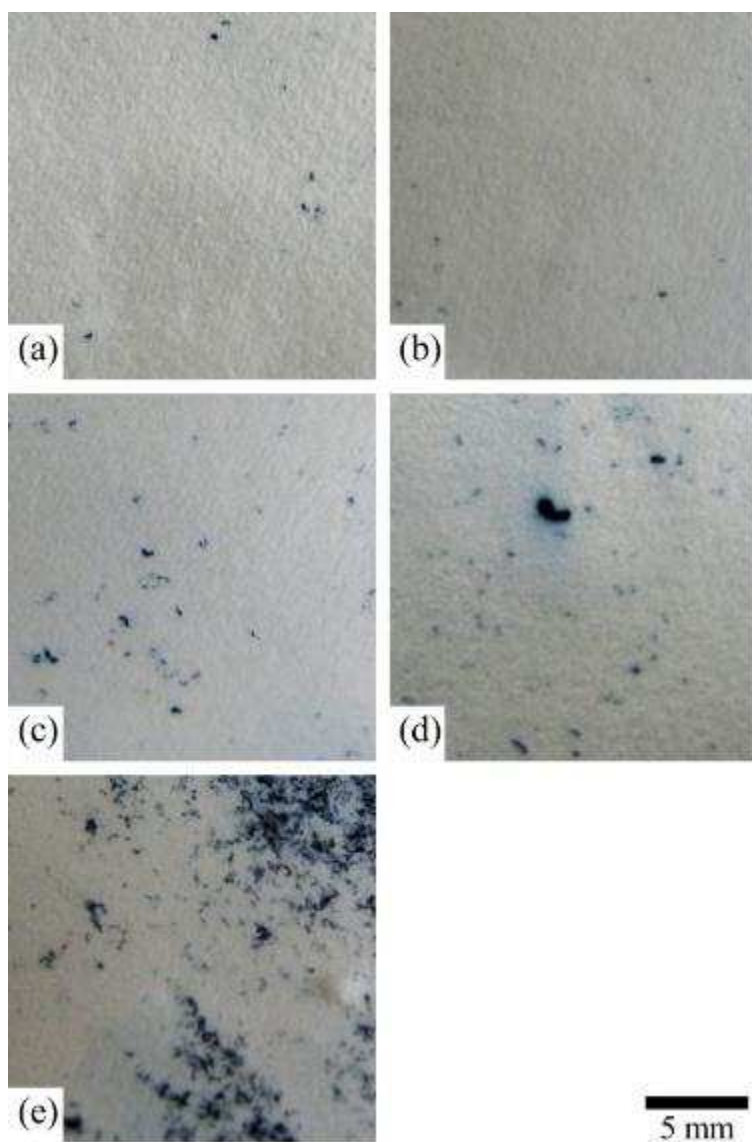


図7 窒素流量0.4 L/分 (a) 、0.6 L/分 (b) 、0.8 L/分 (c) 、および1.0 L/分 (d) のフォームと液体 (e) で成膜した皮膜のフェロキシル試験による濾紙の腐食点。

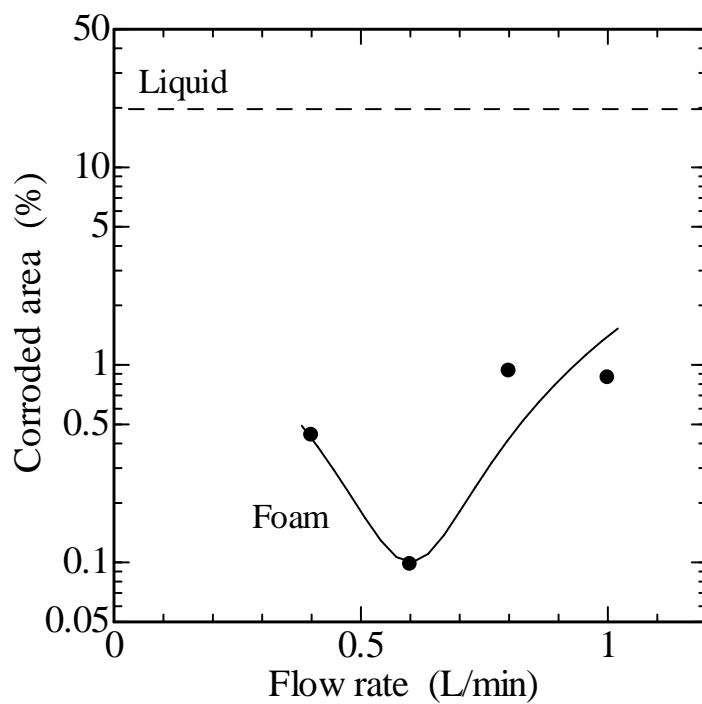


図8 フォームで成膜した皮膜（黒丸）及び液体で成膜した皮膜（破線）のフェロキシル薬試験における腐食面積の割合。

## 第 4 章

# フッ素系界面活性剤を用いた フォームめっき

## 第4章 フッ素系界面活性剤を用いたフォームめっき

### 4.1 はじめに

無電解ニッケルめっきは、膜厚の均一性が高い、硬度が高い、はんだ付け性が良いなどの特長から業界で広く使用されている。電気ニッケルめっきに比べて優れた耐食性も有する。しかしながら、成膜プロセスにおいて水素気泡の発生などの未解決の課題が依然として存在する。水素気泡は、還元剤の酸化時に副反応により生成し、皮膜中のピンホール欠陥や基板の脆化などの問題を引き起こす<sup>1)</sup>。ピンホールは、無電解ニッケル皮膜の耐食性を劣化させる原因の1つである<sup>2)</sup>。水素の発生は、電気めっきプロセスにおいてより深刻な問題である。最近、ピンホールの問題を解決するために、従来とは異なるめっきを使用して、いくつかの独自のめっき方法が提案されている。Yangらは、従来の電気めっき液の代わりにめっき液と超臨界二酸化炭素からなるエマルジョン中で電気ニッケルめっきを行った<sup>3,4)</sup>。彼らは、この方法で作製された皮膜のピンホール欠陥を顕著に減少させ、超臨界二酸化炭素のエマルジョンが基板の表面から水素気泡を除去できることを発見した。同様に Yamada らは、フォームにおける電気めっきが、ピットおよびピンホールの数を低減するのに有効であることを報告している<sup>5,6)</sup>。彼らは、フォームがカソード表面から水素気泡を効率的に除去できると報告している<sup>7)</sup>。

第2章、第3章で述べたように我々は、フォームの使用が無電解めっきにも有効であることを発見した<sup>8)</sup>。これらの方法では、少量の界面活性剤を添加した無電解めっき液に窒素ガスをバブリングしてフォームを生成した。界面活性剤は、フォームの生成に不可欠で重要な役割を果たす。前章までに述べた我々の研究



では、フォームを生成するため、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を使用してきた。SDS は、典型的なアニオン性炭化水素界面活性剤であり、多くの研究者によってその特性評価および応用が確立されている<sup>9)</sup>。SDS に関する懸念は、酸の存在下での加水分解の可能性である<sup>10)</sup>。この点において、フッ素系界面活性剤は優れた化学的および熱的安定性を有し、金属イオンの化学的還元を活性化するために高い浴温度を必要とする無電解めっきプロセスに使用するのに都合が良い。さらに、フッ素系界面活性剤は、炭化水素界面活性剤と比較していくつかの独自の特性を有することが知られている<sup>11,12)</sup>。これらは炭化水素界面活性剤よりも表面活性が高い<sup>13)</sup>。同じ臨界ミセル濃度 (CMC) は、炭化水素界面活性剤よりも短いアルキル鎖を有するフッ素原子で達成することができる<sup>14)</sup>。フッ素系界面活性剤の中でも、ペンタデカフルオロオクタン酸アンモニウム (APFO) は、よく知られているアニオン性界面活性剤の1つである<sup>15)</sup>。APFO は、水の表面張力を約 20 mN/m に低下させることが知られている<sup>16)</sup>。さらに APFO は、表面張力をさらに低減するために炭化水素界面活性剤との混合物として使用することができる<sup>17,18)</sup>。APFO のこのような特徴を考慮して、本章では、SDS と APFO の両方を添加した次亜リン酸塩ベースの無電解ニッケルめっき液のフォームを用いた無電解めっきについて述べる。

## 4.2 実験

### 4.2.1 実験装置および成膜

フォームは、SDS および APFO の界面活性剤を添加した市販の低リンタイプ無電解ニッケルめっき液トップ ニコロン F-153 (奥野製薬工業(株)) に窒素ガスをバブリングすることによって生成した。SDS を 0.03 または 0.3 wt% の濃度に

添加し、SDSに加えてAFPOを0.03または0.3 wt%の濃度で添加した。SDSを添加することなく安定したフォームを生成することは困難であった。

図1は、フォームを使用する流動型無電解めっきシステムの概略図を示す。めっき容器は、内径80 mm、高さ300 mmのガラス円筒である。この容器に500 mLのめっき液を注ぎ、窒素ガスを直径10 mm、メッシュサイズ40  $\mu\text{m}$ の球状ガラスフィルターを通して流速0.5 L/minで供給した。めっき液の上に溜まったフォームは受け容器に回収した。めっき容器をウォーターバスで80  $^{\circ}\text{C}$ に加熱した。また、窒素ガスもウォーターバスを通すことで同じ温度に予熱した。めっき槽内の液面は、ホットスターラーで80  $^{\circ}\text{C}$ に加熱しためっき液リザーバーから供給することにより一定に保った。

基板には、25×40 mm<sup>2</sup>の鉄試験片 B-51 ((株)山本鍍金試験器)を用いた。基板の中心をめっき液面より50 mm上になるよう設置した。基板を30 サイクル/分、25 mmのストロークで垂直方向に揺動させた。基板は予め亜鉛で被覆されているため7% HCl水溶液に浸漬して亜鉛層を除去した後、成膜直前に純水で洗浄した。フォームを用いた無電解めっきの析出時間は30分間とした。比較のためにフォームを発生させることなく従来の液体でも成膜した。液体での成膜は、上述したのと同じ組成および同じ温度のめっき液を500 mLのビーカーに入れ攪拌しながら基板をめっき液中に静止して浸漬し成膜した。成膜した皮膜の厚さは、フォームで成膜されたのとほぼ同じ厚さを得るために7.5分間とした。

### 4.2.2 評価方法

SDSとAFPOの添加効果を調べる目的で、室温でガラスピペットから液体を滴下する drop weight method (液滴容法)により、水滴とめっき液の表面張力

を調べた<sup>19)</sup>。液滴容法のための Harkins-Brown 補正係数は、純水の表面張力を 72.9 mN/m に一致させるように決定した。図 1 に示す装置を用いてフォームを生じさせ、めっき槽からオーバーフローしたフォームをペトリ皿上でサンプリングし、光学顕微鏡 (Keyence VHX-500) で観察した。

めっき膜は、異なる濃度の SDS および APFO を用いて、フォームおよび従来の液体の両方で成膜した。膜厚は、蛍光 X 線膜厚計 (Fischer Instruments Fischerscope XDL-B) を用いて、基板表面上の 5 つの異なる位置を平均することによって測定した。結晶性は、X 線回折装置 (Rigaku SmartLab、Cu ターゲットあり) を用いて  $\theta$ -2 $\theta$  スキャンにより測定した。回折パターンは CuK 線で  $30^\circ < 2\theta < 90^\circ$  の範囲で得た。皮膜の元素分析は、電子プローブエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) (Philips XL-30) を用いて測定した。

厚さ 1.5  $\mu\text{m}$  の皮膜をフォームおよび液体で成膜し、耐食性を日本工業規格 (JIS) H8617 : 1991 に記載された手順にしたがって、フェロキシル試験によって調べた。10 g/L ヘキサシアノ鉄 (II) 酸三水和物、10 g/L ヘキサシアノ鉄 (III) カリウム、60 g/L 塩化ナトリウムの水溶液に浸漬した濾紙を 5 分間試料の表面に付着させた後剥がし、濾紙上に現れた腐食像をデジタルカメラで記録し、2 値化して腐食面積の割合を得た。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 表面張力

純水と無電解めっき液に、室温で 0.03~1 wt% の濃度になるように SDS と APFO をそれぞれ添加した。図 2 は、液滴容法により推定されたこれらの液体の表面張力を示す。水中の SDS の CMC は 0.23 wt%<sup>20-22)</sup> であると報告されて

おり、CMC より高い濃度に SDS を添加することによって水の表面張力は 35 mN/m<sup>23,24</sup>~39 mN/m<sup>25</sup>)に低下すると報告されている。APFO の水中での CMC は 1.42 wt%以上<sup>26</sup>)の濃度であると報告されており、水の表面張力は 18 mN/m<sup>27</sup>)から 20 mN/m<sup>28</sup>)に低下すると報告されている。図 2 (a) に示す結果は、文献とよく一致している。めっき液では、図 2 (b) に示すように、表面張力は SDS と APFO とともに低濃度で飽和した。液体中に金属イオンを添加することにより、SDS<sup>29</sup>)および APFO<sup>27,28</sup>)の CMC が減少することが知られている。それにもかかわらず、SDS と APFO は、めっき液の表面張力を純水で観察された値にほぼ等しい値まで実質的に低下させることができる。図 2 (b) に示す結果は、めっき液の表面張力を変化させるために添加する SDS または APFO は、0.3 wt%で十分であることを示唆している。

### 4.3.2 フォームの形態

図 1 に示す装置において、異なる量の SDS および APFO が添加された無電解めっき液に窒素ガスをバブリングすることによってフォームを生成した。SDS を添加することなく安定したフォームを得ることは困難であり、0.03 wt%または 0.3 wt%の SDS 濃度で界面活性剤の効果を調べ、加えて 0.03 または 0.3 wt%の濃度で APFO を添加した。図 3 は、めっき容器からオーバーフローさせ採取したフォームの光学顕微鏡写真を示す。この研究で生成されたフォームは、薄い液膜で分離された多面体の気泡からなり、液体中に個々に浮遊する気泡とは大きく異なる。フォームの平均直径は 0.5~0.7 mm であり、図 4 に示すように界面活性剤の濃度が増加するにつれてわずかに減少した。図 3 は、界面活性剤の濃度が増加するにつれて、気泡間の液膜の厚さが増加することを示唆している。

界面活性剤を添加することにより膜弾性やギブス-マランゴニ効果などの効果により気泡間の液膜からの排液が阻害されたと考えられる<sup>30)</sup>。

### 4.3.3 膜成長速度

異なる量の SDS および APFO を添加した無電解めっき液から生成したフォームで皮膜を成膜した。比較のために、SDS および APFO を添加した同じめっき液を用い液体でも成膜した。図 5 (a) は、異なる濃度の SDS および APFO を添加した液体で成膜した皮膜の成長速度を示す。膜成長速度は約 12  $\mu\text{m/h}$  であり、界面活性剤の量にほとんど依存しなかった。この値は、供給者によって提供された技術情報と一致している<sup>31)</sup>。すべての皮膜は、目視観察において鏡面で滑らかな表面を有していた。図 5 (b) は、異なる濃度の界面活性剤を用いて生成されたフォームで成膜した皮膜の膜成長速度を示す。フォームのイオン輸送は、少量の液膜および境界（プラトー境界）に限られているためフォームを用いためっきの膜成長速度は小さくなる。膜成長速度は APFO を 0.03 wt% を添加することによって増加したようであるが、APFO 濃度のさらなる増加は成長速度の増加をもたらさなかった。小さな膜成長速度は、フォームを用いた無電解めっきの欠点である。しかしながら、基板表面上のフォームの流速を増加させることによって膜成長速度を改善することが可能である<sup>8)</sup>。フォームで成膜した皮膜も、鏡面で滑らかな表面を有していた。

### 4.3.4 結晶性

析出した皮膜の結晶性を X 線回折装置により測定した。図 6 は、異なる濃度の SDS および APFO を添加した液体で成膜した皮膜の回折パターンを示す。

20=44.5°において一つの回折ピークが観察された。これらの皮膜は基板表面に平行なニッケル (111) 面へ優先配向していることを示した。図7は、異なる濃度の界面活性剤を用いて生成されたフォームで成膜した皮膜の回折パターンを示す。これらの皮膜も (111) 面以外の回折ピークを示さなかった。しかし、回折ピークの幅には顕著な差があった。フォームで成膜した全ての皮膜は、液体で成膜した皮膜よりも実質的に広い回折ピークを有していた。

X線回折の回折線の広がりを利用するシェラーの式によって推定された結晶子サイズを図8に示す。液体で成膜した皮膜の結晶子サイズは、5.7~7.6 nm であり、界面活性剤の濃度が増加するにつれてわずかに減少する傾向があった。無電解めっき液に界面活性剤を添加すると、表面平滑性が改善され、皮膜硬度が上昇する。そしてそれは、結晶子サイズの減少と一致すると報告されている<sup>32,33)</sup>。一方、フォームで成膜した皮膜の結晶子サイズは、界面活性剤の濃度に依存せず約 1.6 nm であった。フォームで電気めっきを行った場合にも結晶子サイズの減少が観察された<sup>34)</sup>。結果として、フォームで電気めっきされた皮膜は、液体で成膜した皮膜よりも高い機械的安定性を示した<sup>35)</sup>。同様に、結晶子サイズの減少は、めっき液と超臨界二酸化炭素のエマルジョン中での成膜によっても報告されている<sup>36,37)</sup>。これらの不均質な媒質中で断続的に皮膜膜が成長することで結晶の連続的な成長を抑制することにより結晶子サイズが減少すると考えられている<sup>38)</sup>。

結晶性に影響を及ぼす別の要因は、膜中のリンの含有量である。次亜リン酸塩ベースの無電解ニッケルめっき液で成膜された皮膜は、少量のリンを含有する。ニッケル膜の微細構造は、面心立方からリン含有量が増加するにつれて微結晶、非晶質に変化することが報告されている<sup>39,40)</sup>。図9は、液体 (a) およびフォーム (b) で成膜した皮膜中のリン濃度を SDS および APFO の異なる濃度で比較

している。EDX 分析によってニッケルおよびリンを除く他の元素は検出されなかった。液体で成膜した皮膜は約 4.3%のリンを含有し、フォームで成膜した皮膜は実質的により高い 6~7%のリンを含有していた。フォームで成膜した皮膜のリン含有量は、界面活性剤の濃度に明白な依存性を示さなかった。フォームで成膜した皮膜がより高いリンを含有する理由は明らかではない。しかしながら、フォームで成膜した皮膜がより広い X 線回折ピークを有するのかを、より高いリン含有量は部分的に説明できる。

### 4.3.5 耐食性

耐食性は、金属皮膜の実用に必要な重要な特性の一つである。皮膜に素地に達するピンホールがあると耐食性は著しく低下する。典型的な耐食性めっきの一つであるニッケル-クロムめっきは、耐食性のグレードに応じて厚さ 0.3  $\mu\text{m}$  のクロムと厚さ 10~30  $\mu\text{m}$  のニッケル膜の二重層で構成されている<sup>41)</sup>。ピンホールの影響を避けるため、均一で十分な厚みのニッケルが必要である。無電解めっきされた皮膜は、電気めっきされた皮膜よりも優れた耐食性を有すると言われている。それにもかかわらず、耐食性を得るためには 10  $\mu\text{m}$  以上の膜厚が推奨されている<sup>42,43)</sup>。

本研究では、1.5  $\mu\text{m}$  厚のニッケル単層を液体とフォームで成膜し、その耐食性をフェロキシル試験によって調べた。図 10 は、液体で成膜した皮膜のフェロキシル試験において濾紙上の表面上に観察された腐食点を示す。図 10 の多数の腐食点から分かるように 1.5  $\mu\text{m}$  の膜厚では、耐食性が悪かった。0.3 wt%の SDS 濃度で成膜された皮膜は、0.03 wt%のものと比較して、より小さな腐食面積を示した。SDS は光沢剤の役割を果たし、表面の平坦性を改善し、基板上の皮膜

の均一性を高めると考えられている<sup>32,33)</sup>。一方、図11に示すようにフォームで成膜した皮膜は、すぐれた耐食性を有していた。フェロキシル試験では殆ど腐食部位は見られなかった。フォームを用いた電気ニッケルめっきで成膜した皮膜についても同様の耐食性の改善が報告されている<sup>6)</sup>。

図12は、図10,11の画像を2値化して得られた腐食面積の割合を示す。フォームで成膜した皮膜の腐食面積は、液体で成膜した皮膜の1/100~1/1000であった。さらに、界面活性剤の量が増加するにつれて、フォームで成膜した皮膜の腐食面積が減少した。フォームは、基板表面から水素気泡を効率的に除去し、ピンホールの発生を防止することができると考えられている<sup>7)</sup>。この目的のため、界面活性剤の量を増加させることによって、直径の小さい安定なフォームを生成することは、小さな水素気泡を除去するのに効果的であると考えられる。

### 4.4 結論

SDSおよびAPFOの界面活性剤を添加した無電解ニッケルめっき液から生成されたフォームで無電解めっきを行うことができた。SDSおよびAPFOは、無電解めっき液の表面張力をそれぞれ40 mN/mおよび20 mN/m未満に低下させ、めっきに適した安定したフォームの生成に有効であった。残念なことにフォームの膜成長速度は液体の膜成長速度よりも実質的に遅かった。しかし、この欠点は、浴温度を上げたり、フォームの流速を増加させることによって回避できると考えている。また、無電解めっきは後続の電気めっきのシード層として主に薄い膜を作製するため、膜成長速度が遅いことは実際の用途において重大な欠点とはならないと考えている。

フォームで成膜した皮膜は、液体で成膜した皮膜よりも小さな結晶子サイズを



有していた。膜成長はフォーム中で断続的に進行すると考えられる。フォームで成膜した皮膜は、液体よりもリンの含有量が多く、結晶子サイズを減少させるのにも貢献した。

フォームで成膜した皮膜は、 $1.5\ \mu\text{m}$  という薄膜であっても、液体で成膜した皮膜よりも実質的に高い耐食性を有することは注目に値する。腐食面積の割合は、液体の代わりにフォームを用いることによって1%未満に減少した。界面活性剤の濃度は、膜成長速度、結晶子サイズおよびリン含有量に有意に影響しなかった。他方、界面活性剤の濃度を増加させることにより、フォームで成膜した皮膜の耐食性が改善された。

この時点で、SDS と APFO の間でどちらの界面活性剤がより効果的であるかは明らかではない。しかしながら、SDS と APFO の同時使用は、単一の界面活性剤を使用される場合に遭遇する CMC の限界を無効にする可能性を有する。また、APFO の化学的および熱的安定性は、無電解めっきでの使用に都合がよい。これらの界面活性剤の適切な使用は、耐食性の高い薄膜を成膜するためにフォームを用いた無電解めっきの利点を最大にすることが期待される。

参考文献

- 1) Donald W. Baudrand. *Electroless Nickel Plating*, pages 290–310. ASM International, Materials Park, OH, 1994.
- 2) J. Sudagar, J. Lian, and W. Sha. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings. *J. Alloys. Compd.*, 571:183–204, 2013.
- 3) H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, and S. Miyata. The effects of dense carbon dioxide on nickel plating using emulsion of carbon dioxide in electroplating solution. *Surf. Coatings Technol.*, 182(2–3):329–334, 2004.
- 4) H. Yan, M. Sone, A. Mizushima, T. Nagai, K. Abe, S. Ichihara, and S. Miyata. Electroplating in CO<sub>2</sub>-in-water and water-in-CO<sub>2</sub> emulsions using a nickel electroplating solution with anionic fluorinated surfactant. *Surf. Coatings Technol.*, 187(1):86–92, 2004.
- 5) Y. Yamada, S. Mitsuya, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui. Novel electroplating method using foam of an electrolyte solution. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 43(8–12):966–971, 2010.
- 6) Y. Yamada, Y. Fujisawa, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui. Electroplating of nickel films using stable foam electrolyte solution. *Hyomen Gijutsu*, 63(8):531–534, 2012.
- 7) Y. Yamada, Y. Fujisawa, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui. Removal of a bubble on the surface of solid in liquid using flow of foam. *Hyomen Gijutsu*, 63(4):266–268, 2012.
- 8) T. Furuhashi, Y. Yamada, S. Ichihara, A. Takai, and H. Usui. Electroless plating of Ni thin films using foam of electrolyte. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55(2):02BC06–1–5, 2016.
- 9) S. Vijayan, Donald R. Woods, and Helene Vaya. Bulk and interfacial physical properties of aqueous solutions of sodium lauryl sulfate and lauryl alcohol with air and benzene system. part i: Aqueous solutions of

- sodium lauryl sulfate. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 55(6):718–731, 1977.
- 10) Jahar Dey and Kochi Ismail. Aggregation of sodium dodecylsulfate in aqueous nitric acid medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 378(1):144–151, 2012.
  - 11) Hironobu Kunieda and Kozo Shinoda. Krafft points, critical micelle concentrations, surface tension, and solubilizing power of aqueous solutions of fluorinated surfactants. *Journal of Physical Chemistry*, 80(22):2468–2470, 1976.
  - 12) Krister Fontell and Bjoern Lindman. Fluorocarbon surfactants. phase equilibriums and phase structures in aqueous systems of a totally fluorinated fatty acid and some of its salts. *Journal of Physical Chemistry*, 87(17):3289–3297, 1983.
  - 13) Maura Monduzzi. Self-assembly in fluorocarbon surfactant systems. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 3(5):467–477, 1998.
  - 14) Elena Blanco, Alfredo Gonzalez-Perez, Juan M. Ruso, Rosa Pedrido, Gerardo Prieto, and Felix Sarmiento. A comparative study of the physicochemical properties of perfluorinated and hydrogenated amphiphiles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(1):247–260, 2005.
  - 15) Masakatu Hato and Kozo Shinoda. Solubility and critical micelle concentrations of fluorinated surfactants in water. *Journal of the Chemical Society of Japan, Pure Chemistry Section*, 91(1):27–31, 1970.
  - 16) J.R. Lu, R.H. Ottewill, and A.R. Rennie. Adsorption of ammonium perfluorooctanoate at the air-water interface. *Colloids and Surfaces A*, 183–185:15–26, 2001.
  - 17) S. J. Burkitt, R. H. Ottewill, J. B. Hayter, and B. T. Ingram. Small angle neutron scattering studies on micellar systems. part 2. mixed systems of ammonium decanoate and ammonium perfluorooctanoate. *Colloid and Polymer Science*, 265(7):268–236, 1987.

- 18) S. J. Burkitt, B. T. Ingram, and R. H. Ottewill. The behavior of mixed hydrocarbon-fluorocarbon surface active agents at the air-water interface. *Progress in Colloid & Polymer Science*, 2:247–250, 1988.
- 19) A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th ed. John Wiley, New York, 1982.
- 20) Elisabet Fuguet, Clara Rafols, Marti Roses, and Elisabeth Bosch. Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems. *Analytica Chimica Acta*, 548(1–2):95–100, 2005.
- 21) I. M. Umlong and K. Ismail. Micellization behavior of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media. *Colloids and Surfaces A*, (1–3):8–14, 2007.
- 22) Natalia A. Smirnova, Alexandr A. Vanin, Evgenia A. Safonova, Igor B. Pukinsky, Yuri A. Anufrikov, and Alexey L. Makarov. Self-assembly in aqueous solutions of imidazolium ionic liquids and their mixtures with an anionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2):793–802, 2009.
- 23) David M. Eckmann, Daniel P. Cavanagh, and Annette B. Branger. Wetting characteristics of aqueous surfactant-laden drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 242(2):386–394, 2001.
- 24) Mohamed A. Bahri, Maryse Hoebeke, Angeliki Grammenos, Lisiane Delanaye, Nicolas Vandewalle, and Alain Seret. Investigation of sds, dtab and ctab micelle microviscosities by electron spin resonance. *Colloids and Surfaces A*, 290(1–3):206–212, 2006.
- 25) Jeong-Soo Ko, Se-Woung Oh, Yu-Seung Kim, Noriko Nakashima, Shigemi Nagadome, and Gohsuke Sugihara. Adsorption and micelle formation of mixed surfactant systems in water. iv. three combinations of sds with mega-8, -9 and -10. *Journal of Oleo Science*, 53(3):109–126, 2004.
- 26) Kozo Shinoda, Masakatsu Hato, and Takao Hayashi. Physicochemical properties of aqueous solutions of fluorinated surfactants. *Journal of*

Physical Chemistry, 315 76(8):909-914, 1972.

- 27) E. Gorodinsky and S. Efrima. Surface tension studies of perfluorooctanoate anion in one-, two-, and three-component systems. *Langmuir*, 10(7):2151-2158, 1994.
- 28) N. Downes, G.A. Ottewill, and R.H. Ottewill. An investigation of the behaviour of ammonium perfluorooctanoate at the air/water interface in the absence and presence of salts. *Colloids and Surfaces*, 102:203-211, 1995.
- 29) Ningning Li, Robert K. Thomas, and Adrian R. Rennie. Effect of pH, surface charge and counter-ions on the adsorption of sodium dodecyl sulfate to the sapphire/solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324 378(1):152-158, 2012.
- 30) D. Weaire and S. Hutzler. *The Physics of Foams*. Clarendon Press, 1999.
- 31) Okuno Chemical Industries Co. Ltd. Top Nicoron F-153.
- 32) R. Elansezhian, B. Ramamoorthy, and P. Kesavan Nair. Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (ni-p) coating. *Surface and Coatings Technology*, 203(5-7):709-712, 2008.
- 33) R. Elansezhian, B. Ramamoorthy, and P. Kesavan Nair. The influence of sds and ctab surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless ni-p deposits. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(1):233-240, 2009.
- 34) Y. Yamada, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui. Effect of bubble size in the electroplating using foam of electrolyte. *Hyomen Gijutsu*, 63(4):269-271, 2012.
- 35) Y. Yamada, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, and H. Usui. Adhesion strength of nickel films deposited on aluminum surface in a foam of electrolyte. *Hyomen Gijutsu*, 63(5):329-331, 2012.
- 36) H. Wakabayashi, N. Sato, M. Sone, Y. Takada, H. Yan, K. Abe, K.

- Mizumoto, S. Ichihara, and S. Miyata. Nano-grain structure of nickel films prepared by emulsion plating using dense carbon dioxide. *Surf. Coatings Technol.* 190(2-3):200-205, 2005.
- 37) A. Mizushima, M. Sone, H. Yan, T. Nagai, K. Shigehara, S. Ichihara, and S. Miyata. Nanograin deposition via an electroplating reaction in an emulsion of dense carbon dioxide in a nickel electroplating solution using nonionic fluorinated surfactant. *Surf. Coatings Technol.*, 194(1):149-156, 2005.
- 38) M. Sone, T. M. Chang, and T. Shimizu. Suppression of void on electroplating using supercritical carbon dioxide emulsion. *Hyomen Gijutsu*, 65(4):167-171, 2014.
- 39) Robert M. Allen and John B. VanderSande. The structure of electroless nickel-phosphorus coatings as a function of composition. *Scripta Metallurgica*, 16(10):1161-1164, 1982.
- 40) P. Sampath Kumar and P. Kesavan Nair. Effect of phosphorus content on the relative proportions of crystalline and amorphous phases in electroless ni-p deposits. *Journal of Materials Science Letters*, 13(9):671-674, 1994.
- 41) George A. Di Bari. *Nickel Plating*, pages 201-212. ASM International, Materials Park, OH, 1994.
- 42) Cheng-Hsun Hsu, Sheng-Chien Chiu, and Yih-Hsun Shih. Effects of thickness of electroless ni-p deposit on corrosion fatigue damage of 7075-t6 under salt spray atmosphere. *Materials Transactions*, 45(11):3201-3208, 2004.
- 43) M. Q. Yu, Q. Qiao, F. You, C. L. Li, Y. Zhao, Z. Z. Xiao, H. L. Luo, Z. F. Xu, Kazuhiro Matsugi, and J. K. Yu. Effect of temperature on structure and corrosion resistance for electroless niwp coating. *Bulletin of Materials Science*, 39(2):519-523, 2016.

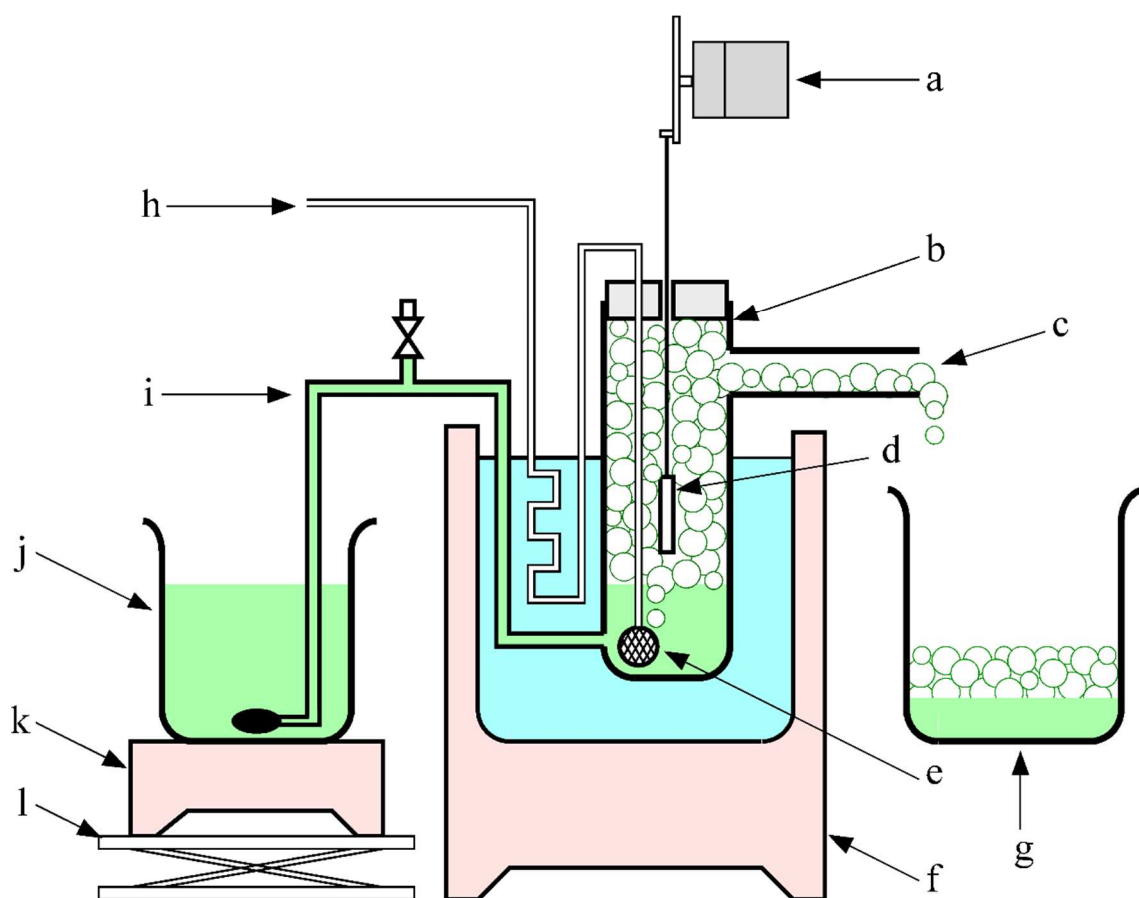


図1 フォームを用いた流動型無電解めっきシステムの概略図。 a: カソードドロップカー、b: めっき容器、c: オーバーフロー、d: 基板、e: ガラスフィルター、f: ウォーターバス、g: 受け容器、h: 窒素ガス注入口、i: サイフォン、j: めっき液リザーバー、k: ホットスターラー、l: ジャッキ

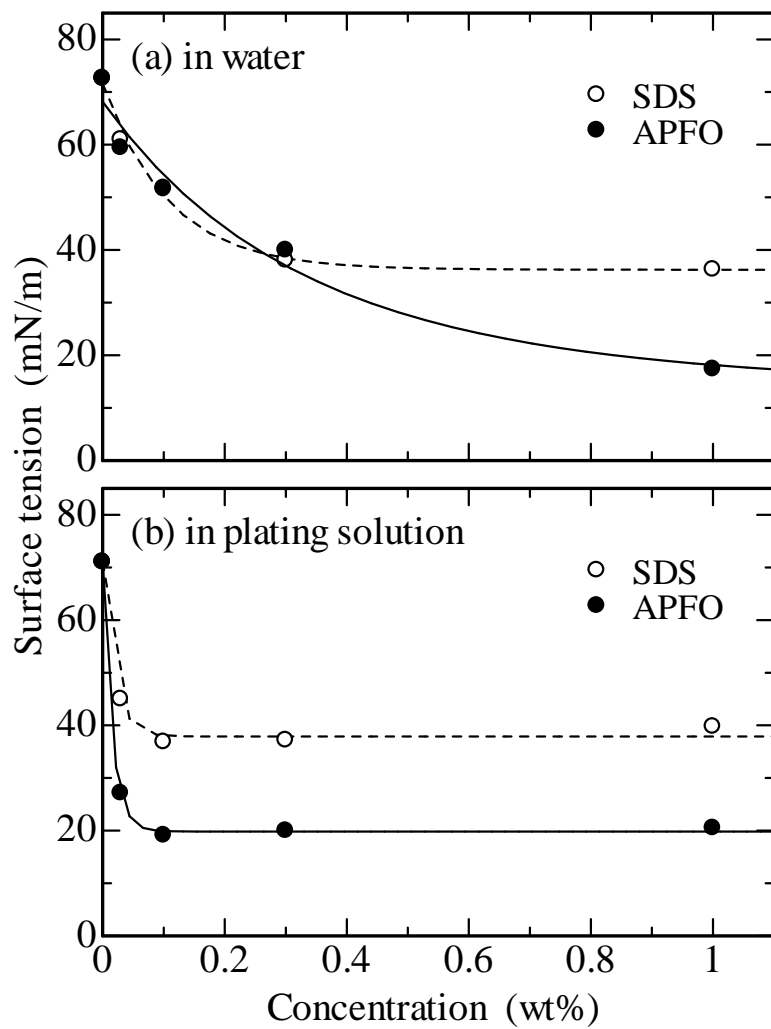


図 2 SDS (白丸) と APFO (黒丸) を添加した水 (a) と無電解めっき液 (b) の表面張力。



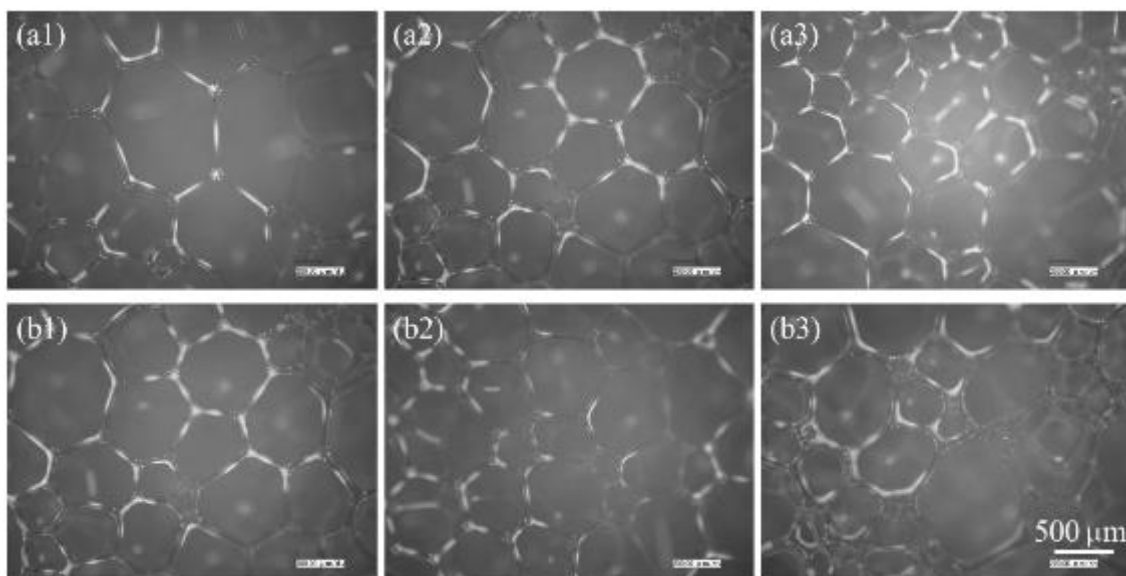


図3 SDS濃度0.03 wt% (a1-a3) と0.3 wt% (b1-b3) およびAPFO濃度0 wt% (a1、b1)、0.03 wt% (a2、b2)、0.3 wt% (a3、b3) のオーバーフローしたフォームの光学顕微鏡写真。

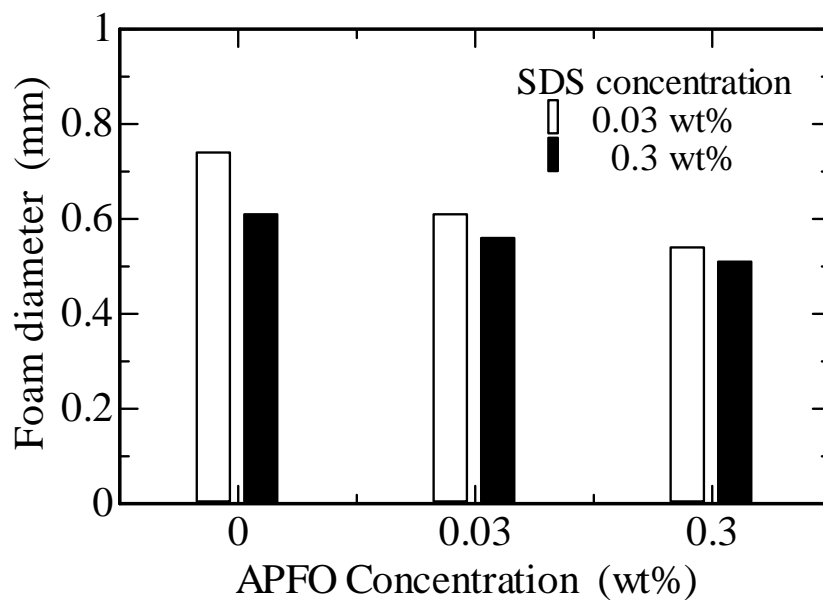


図4 異なる APFO 濃度で生成されたフォームの平均直径。

(SDS 濃度 0.03 wt% (白棒) および 0.3 wt% (黒棒)。)

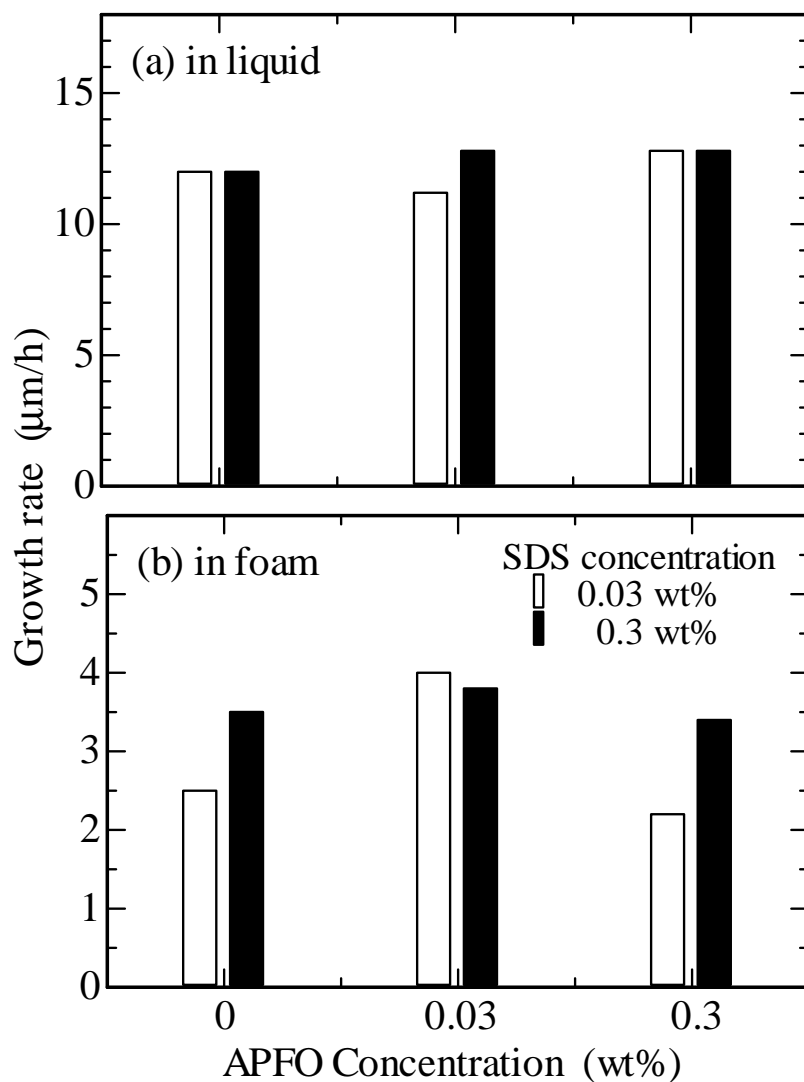


図5 異なる濃度の APFO を添加した液体 (a) で成膜した皮膜とフォーム (b) で成膜した皮膜の成長速度。

(SDS 濃度 0.03 wt% (白棒) および 0.3 wt% (黒棒))

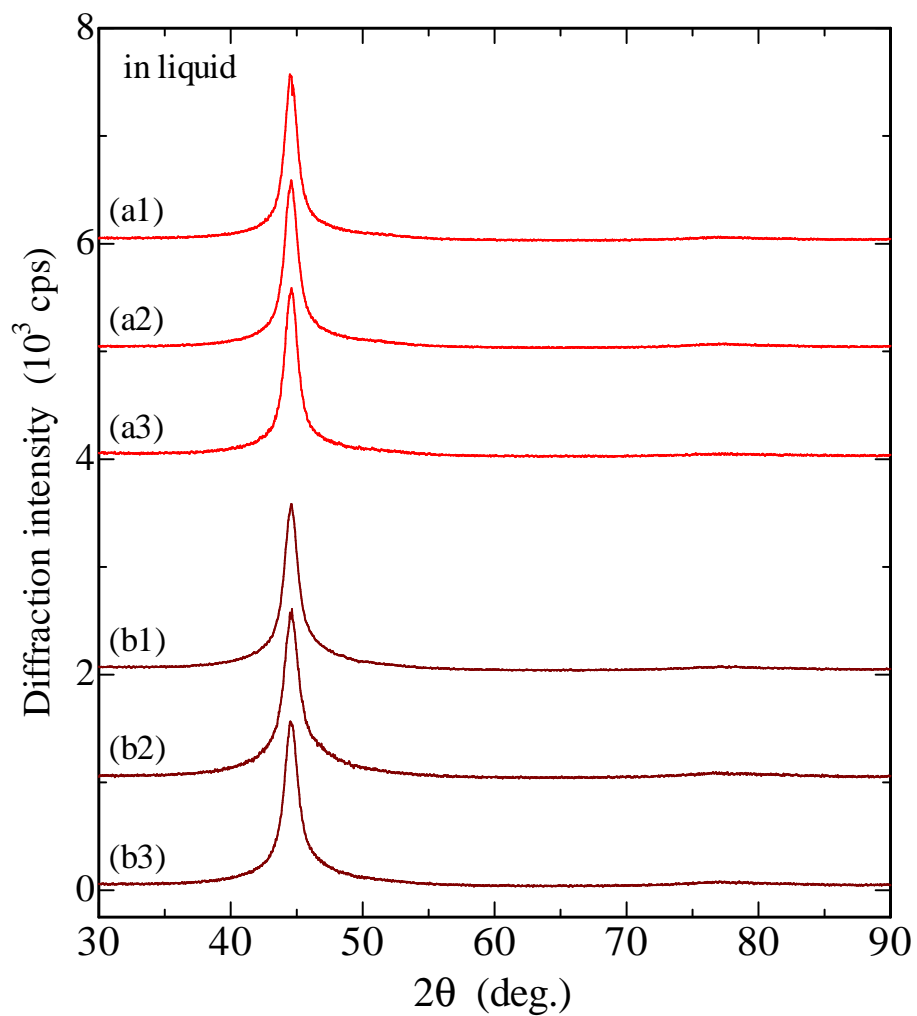


図6 SDS濃度0.03 wt% (a1-a3) と0.3 wt% (b1-b3) およびAPFO濃度0 wt% (a1、b1)、0.03 wt% (a2、b2)、0.3 wt% (a3、b3) を添加した液体で成膜した皮膜のX線回折パターン。

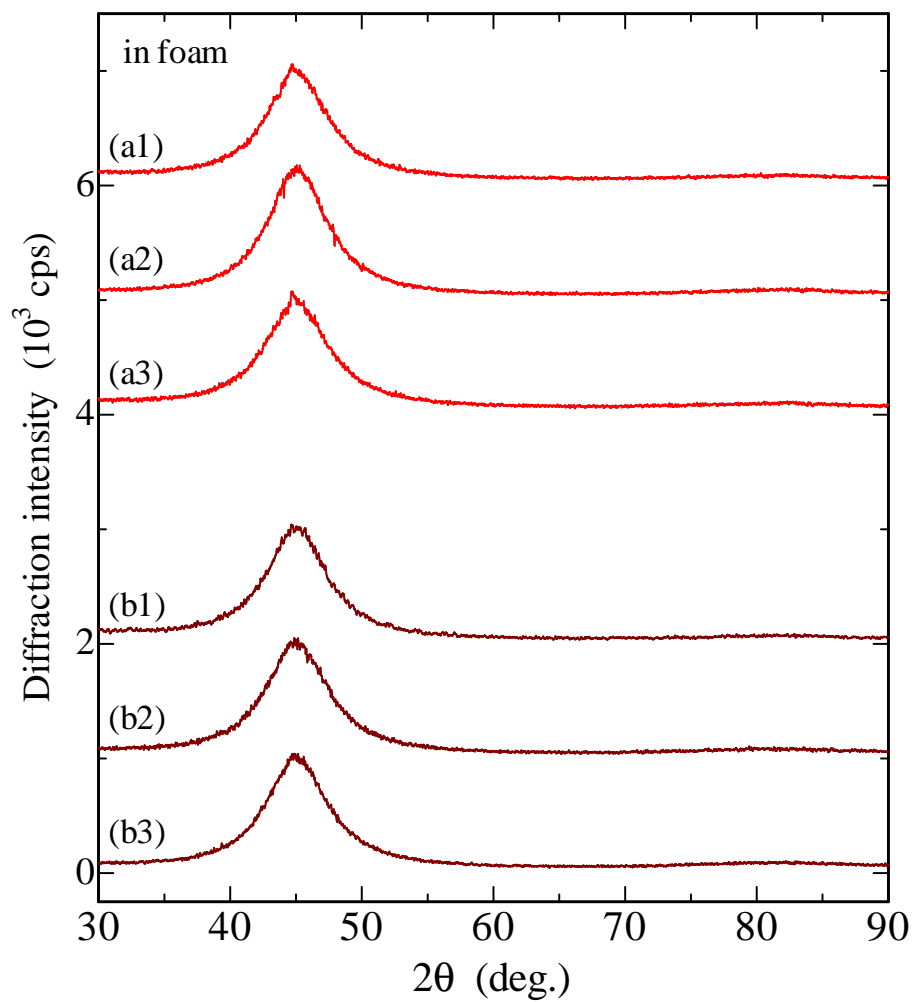


図7 SDS濃度 0.03 wt% (a1-a3) と 0.3 wt% (b1-b3) および APFO 濃度 0 wt% (a1、b1) 、0.03 wt% (a2、b2) 、0.3 wt% (a3、b3) を添加したフォームで成膜した皮膜の X 線回折パターン。

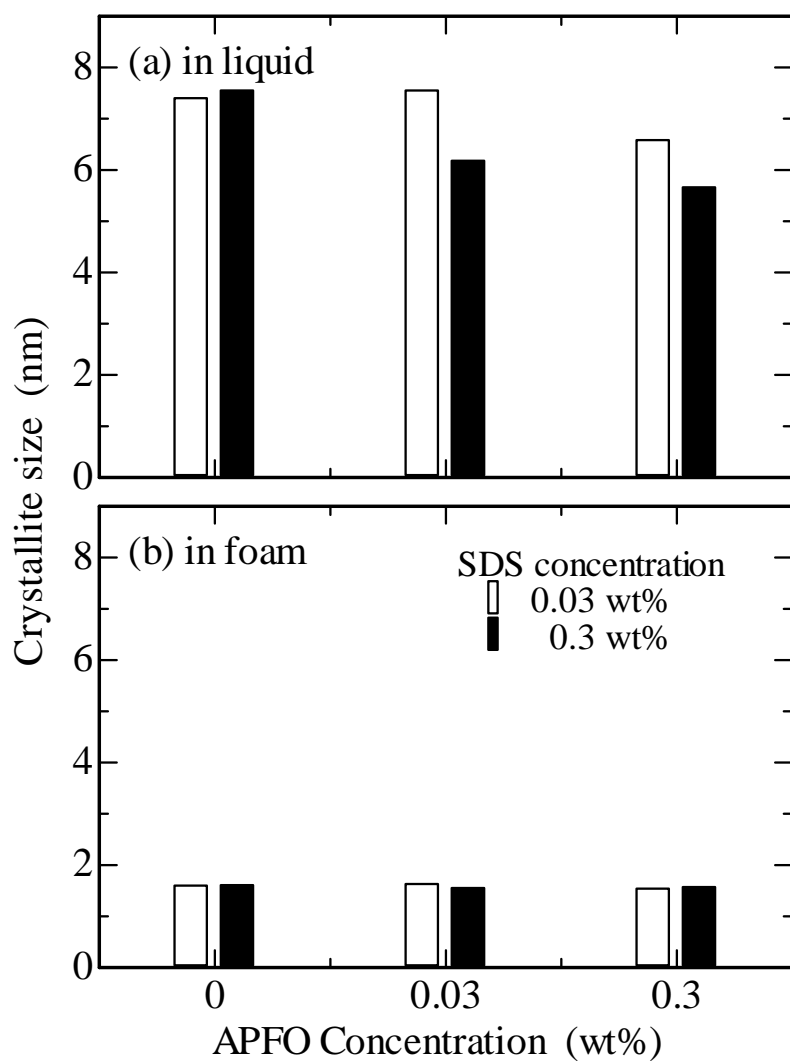


図 8 異なる濃度の APFO を添加した液体 (a) で成膜した皮膜とフォーム (b) で成膜した皮膜の結晶子サイズ。

(SDS 濃度 0.03 wt% (白棒) および 0.3 wt% (黒棒))

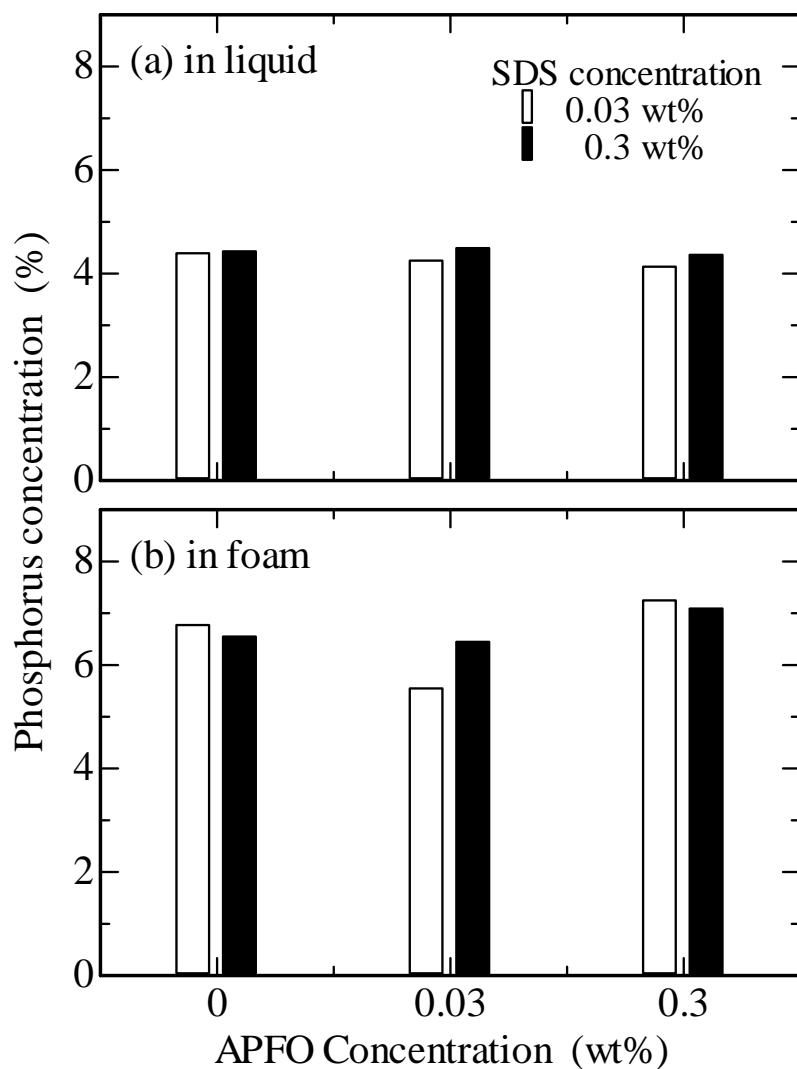


図9 異なる濃度の APFO を添加した液体 (a) で成膜した皮膜とフォーム (b) で成膜した皮膜のリン濃度。

(SDS 濃度 0.03 wt% (白棒) および 0.3 wt% (黒棒))

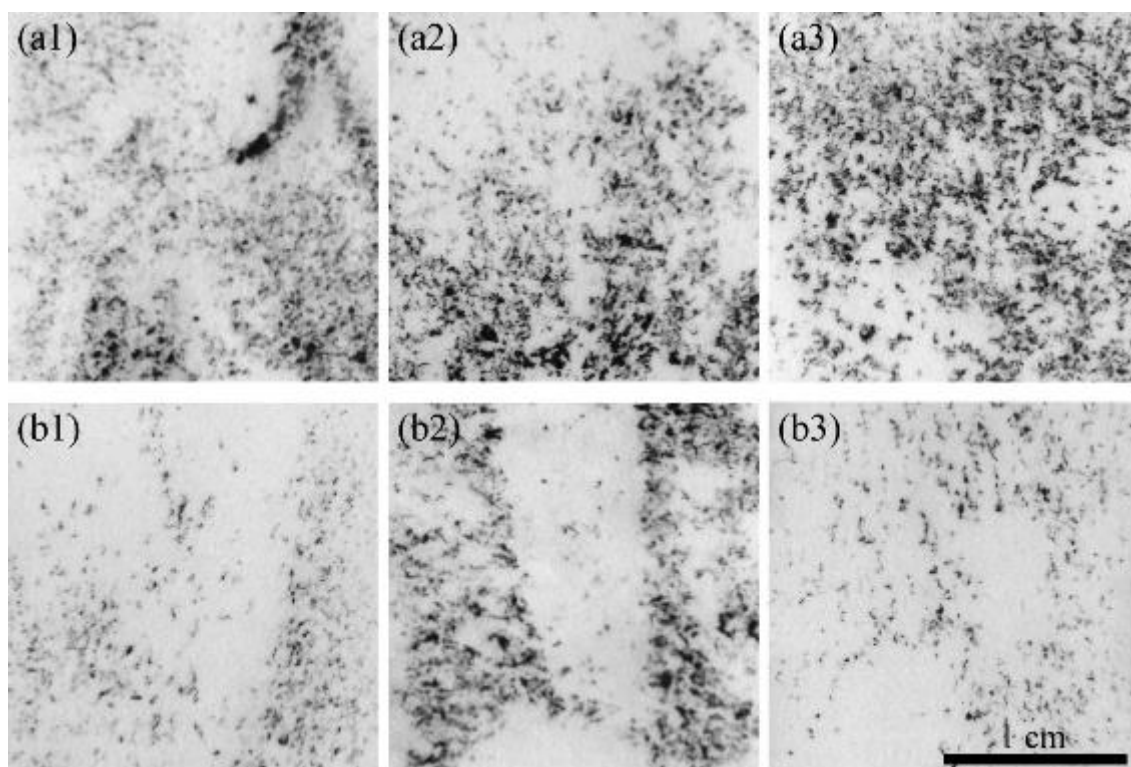


図10 SDS濃度 0.03 wt% (a1-a3) と 0.3 wt% (b1-b3) および APFO 濃度 0 wt% (a1、b1) 、0.03 wt% (a2、b2) 、0.3 wt% (a3、b3) の液体で成膜した皮膜のフェロキシル試験による濾紙の腐食点。



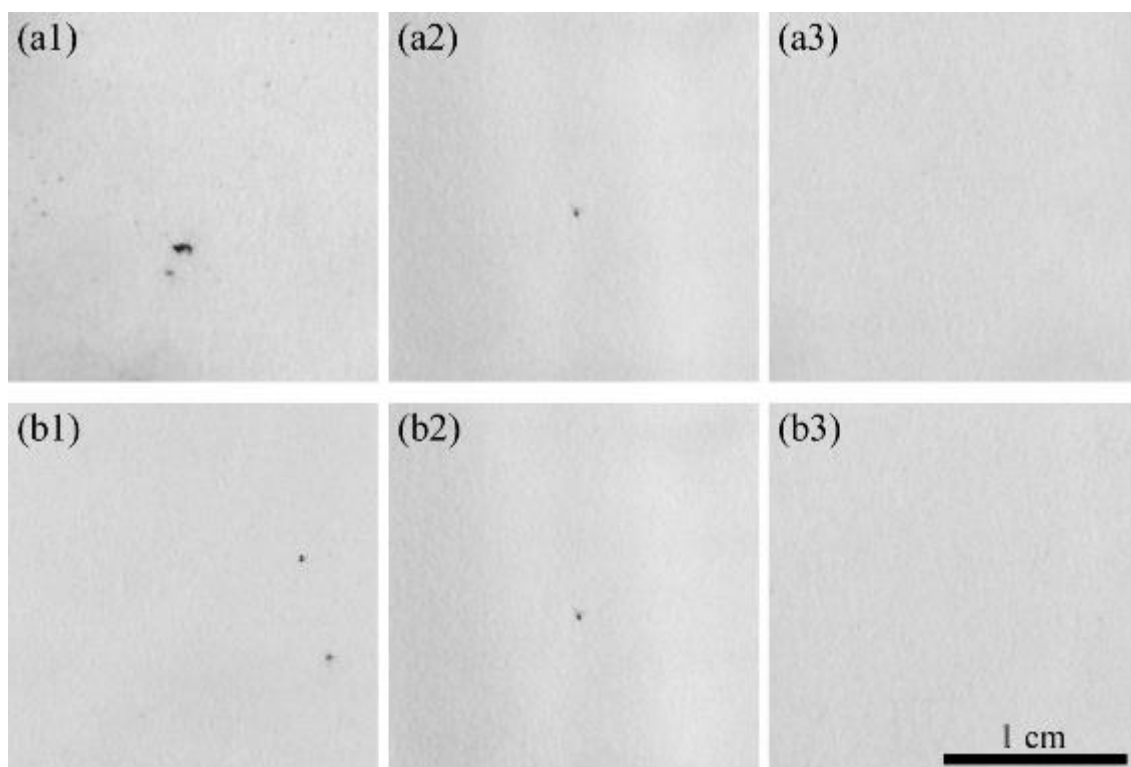


図 11 SDS 濃度 0.03 wt% (a1-a3) と 0.3 wt% (b1-b3) および APFO 濃度 0 wt% (a1、b1) 、0.03 wt% (a2、b2) 、0.3 wt% (a3、b3) のフォームで成膜した皮膜のフェロキシル試験による濾紙の腐食点。

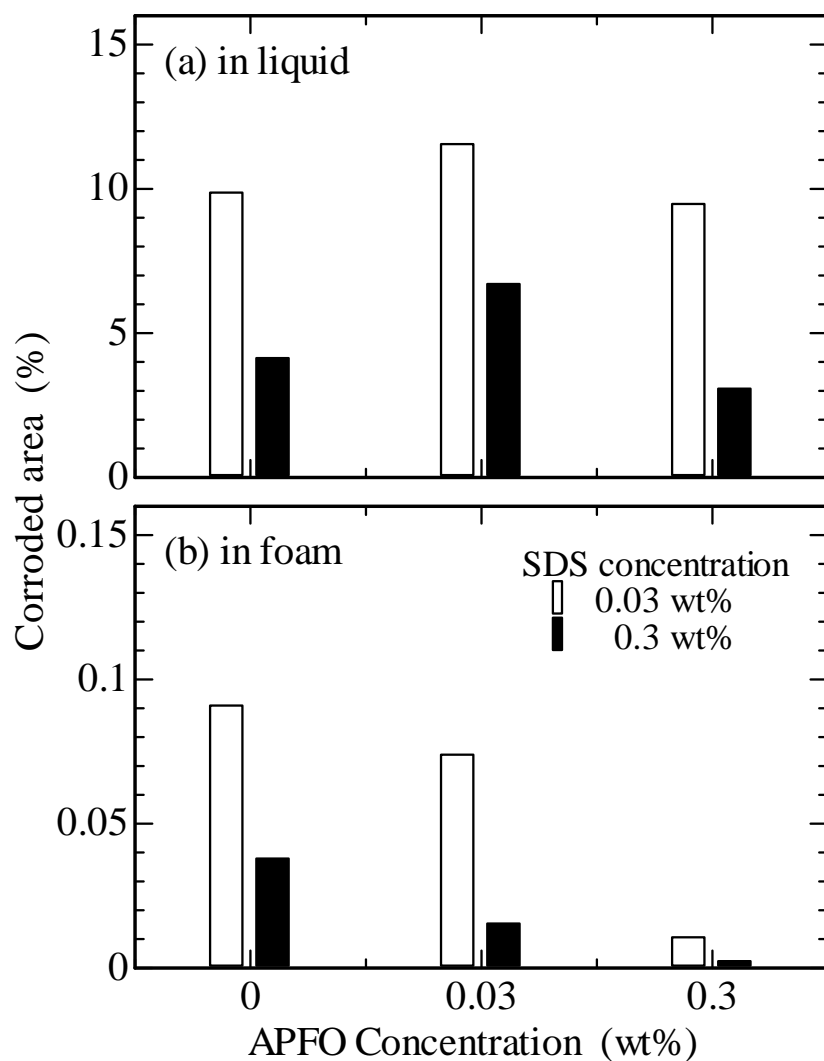


図12 異なる濃度のAPFOを添加した液体 (a) で成膜した皮膜とフォーム (b) で成膜した皮膜のフェロキシル試験による腐食面積。

(SDS濃度 0.03 wt% (白棒) および 0.3 wt% (黒棒))

※ (a) と (b) の縦軸のスケールの違いに注意。

## 第 5 章

### ま と め

## 第5章 まとめ

### 5.1 結果のまとめ

本章では、各章の要約と全体のまとめを行ない、現状と今後の展望に触れることで、本論文のまとめとしたい。

第1章では、めっきの歴史や現在のめっき技術、現状のめっき技術の問題点について述べた。また、本研究のきっかけとなった、超臨界二酸化炭素を用いためっき法、フォームを用いた電気めっき法について触れた。これらの背景を踏まえ、めっき液のフォームを用いた無電解めっき法として、新技術の確立を図ることを本研究の目的とした。

第2章では、従来の液状めっき液の代わりにめっき液のフォームで無電解めっき皮膜を成膜する可能性を探った。基板の回転によってフォームの流れをつくり、かつ、めっき液に界面活性剤を添加することによって膜成長速度が増加し、表面形態が改善され、結晶成長が向上することが分かった。ピンホールやピットに起因する欠陥は観察されなかった。また、使用するめっき液量を従来の方法の約1/6に減少することができたことから、フォームを用いた無電解ニッケルめっきが有用であることを確認した。

第3章では、基板表面に新鮮なフォームを連続的に供給する新しい装置を製作し、フォームを用いた無電解めっきの流速による影響を調べた。フォームの流速を増加することで膜成長速度が改善した。また、フォーム中で成膜した皮膜は、ピンホールのない滑らかな表面形態を有し、従来の液体で成膜した皮膜よりも小さな結晶子サイズを有すること、高いリンを含有することが判明した。

最も顕著な効果は、耐食性の改善であった。2  $\mu\text{m}$  という薄い皮膜にもかかわらずフォームで成膜した皮膜は、フェロキシル試験によってわずか0.1%の腐食面積率を示した。これらの結果から、フォームの流れは、皮膜特性を決定する重要な要因であることが判明した。

第4章では、フォームの生成に不可欠で重要な役割を果たす界面活性剤について、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) に加え、化学的および熱的安定性を有する、フッ素系界面活性剤 (APFO) を併用した無電解めっきについて検討した。SDS や APFO の使用は、無電解めっき液の表面張力を低下させ、めっきに適した安定したフォームの生成に有効であった。SDS と APFO を併用したフォームで成膜した皮膜は、3章の結果と同様に液体で成膜した皮膜よりも小さな結晶子サイズを有し、高いリンを含有することが判明した。フォームで成膜した皮膜は、1.5  $\mu\text{m}$  という薄膜であっても、液体で成膜した皮膜よりも実質的に高い耐食性を有し、腐食面積の割合は、液体の代わりにフォームを用いることによって0.002%まで減少した。SDS と APFO のどちらの界面活性剤がより効果的であるかは明らかにならなかったが、SDS と APFO の併用は、単一の界面活性剤を使用する場合に遭遇する CMC の限界を無効にする可能性を有する。また、APFO の化学的および熱的安定性は、高い浴温で用いられる無電解めっきでの使用に都合がよく、これらの界面活性剤の適切な使用が、フォームを用いた無電解めっきの利点を向上できる可能性を示した。

全体を統括すると次のようなことが言える。既存の電気めっき技術は、ピンホール、膜厚分布、付き回り性などの膜品質から廃液処理に至るまで、材料の種類にかかわらず解決すべき課題が多い。これらの課題の多くを解決できるめ

つき手法として、フォームを用いた電気めっき法がある。無電解めっきは電気めっき法と比較して膜厚の均一性が高いという利点がある反面、ピンホールや廃液処理といった電気めっきと同様の課題がある。そこで我々は、フォームを用いためっき法を電気めっき同様に業界で広く用いられている無電解めっきへ展開し、めっき液のフォームを用いた無電解めっき法として、新技術の確立をすすめてきた。

フォームを用いた無電解めっきでは、イオンの供給不足による皮膜の成長速度の低下が大きな課題となった。しかし、基板の回転によってフォームの流れをつくり、かつ、めっき液に界面活性剤を添加することによって膜成長速度を増加することができた。そして、フォームを用いることによって、表面形態が改善され、ピンホールが無く、耐食性の高い皮膜を成膜することができた。また、実質的に使用するめっき液量は従来の方法の約 1/6 に減少できた。

本研究により、めっき液のフォームを用いた無電解めっき法は、従来のめっき法に比べ、高品質なめっき皮膜の成膜が可能で、費用効果の高いめっき法であると結論できる。

## 5.2 今後の展望

本研究により、フォームを用いた無電解めっき法の数多くの効果を確認したが、実用化、商業化に向けては、さらにいくつかの解決すべき課題が残っている。それらの課題と検討状況について簡単に触れる。

### (1) フォームの生成および流れ

本研究では、主に図 1 の装置を用いて、めっき液にガラスフィルターを介して窒素ガスを供給することによってフォームを発生させ、発生したフ

フォームはオーバーフローさせることでフォーム全体の流れを得た。しかし、商業化に向けて装置を大型化しようとする場合、特にフォームの嵩方向において嵩が高いほど気泡間の液膜からの排液が進み、イオンの供給が間に合わない恐れがある。

## (2) フォームの消泡

成膜に用いためっき液は、金属や成分を消耗するため、不足しているものを補う必要がある。また、基板や大気中からの汚れ、めっき液の分解物などの不純物をろ過する必要がある。さらに、特に無電解ニッケルめっきの場合、めっき液を 80 °C 以上の高温に加温する必要がある。これらの作業をフォーム状のめっき液に対して行うには難易度が高く、効率も悪いことから、フォームを消泡し液体に戻して行うことが望ましい。しかし、界面活性剤の含まれたフォームを液体に戻すには、その濃度にもよるが困難が伴う。

これらの課題を解決すべく、JST 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) の支援を受け、図 2 に示すパイロット装置を製作した。

フォーム形成槽、めっき槽、消泡槽、回収槽を恒温水槽に設置し、効率良く加温ができるように工夫した。生成したフォームは塩ビ管の中を通りめっき槽、消泡槽へと送られる。生成したフォームを開放しないようにすることで、より嵩高い位置まで安定してフォームを輸送できる。また、消泡を効率的に行うため、消泡槽ではかごに回収したフォームを遠心分離する。さらに、ドライヤーを設置し、熱風により消泡を促進した。

この装置を用いて成膜した際の成膜速度を図 3 に示す。図 1 で示したプロト

タイプ装置では最大  $5 \mu\text{m/h}$  程度であった膜成長速度に比べ、パイロット装置では最大  $11 \mu\text{m/h}$  程度の膜成膜速度が得られた。通常は無電解めっきの膜成膜速度  $12.5 \mu\text{m/h}$  には至らないものの大幅に改善することができた。

本論文の範囲だけでは、まだ十分な解析が出来ているとはいえない部分もあるが、この技術の実用化、商業化に向けて今後も研究を進める所存である。



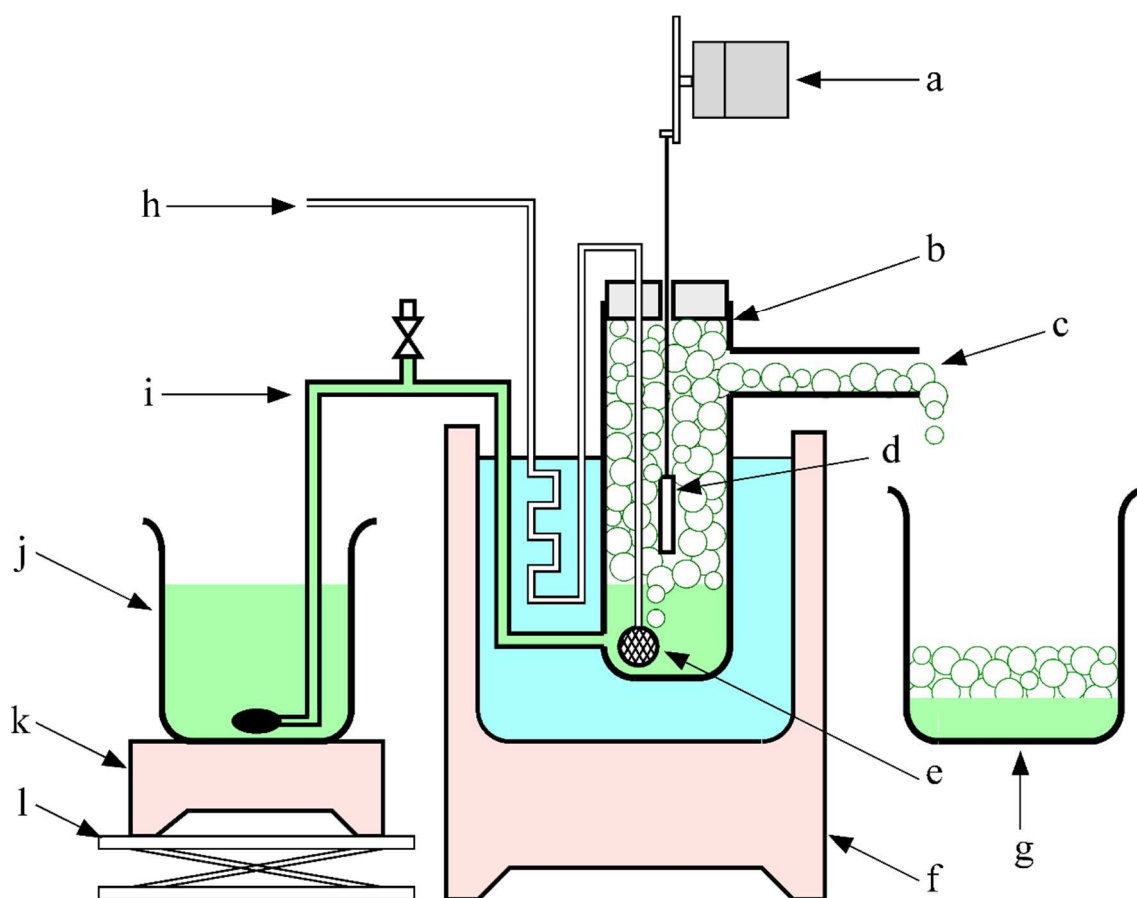


図 1 フォームを用いた流動型無電解めっきシステムの概略図。 a: カソードドロップカー、b: めっき容器、c: オーバーフロー、d: 基板、e: ガラスフィルター、f: ウォーターバス、g: 受け容器、h: 窒素ガス注入口、i: サイフォン、j: めっき液リザーバー、k: ホットスターラー、l: ジャッキ

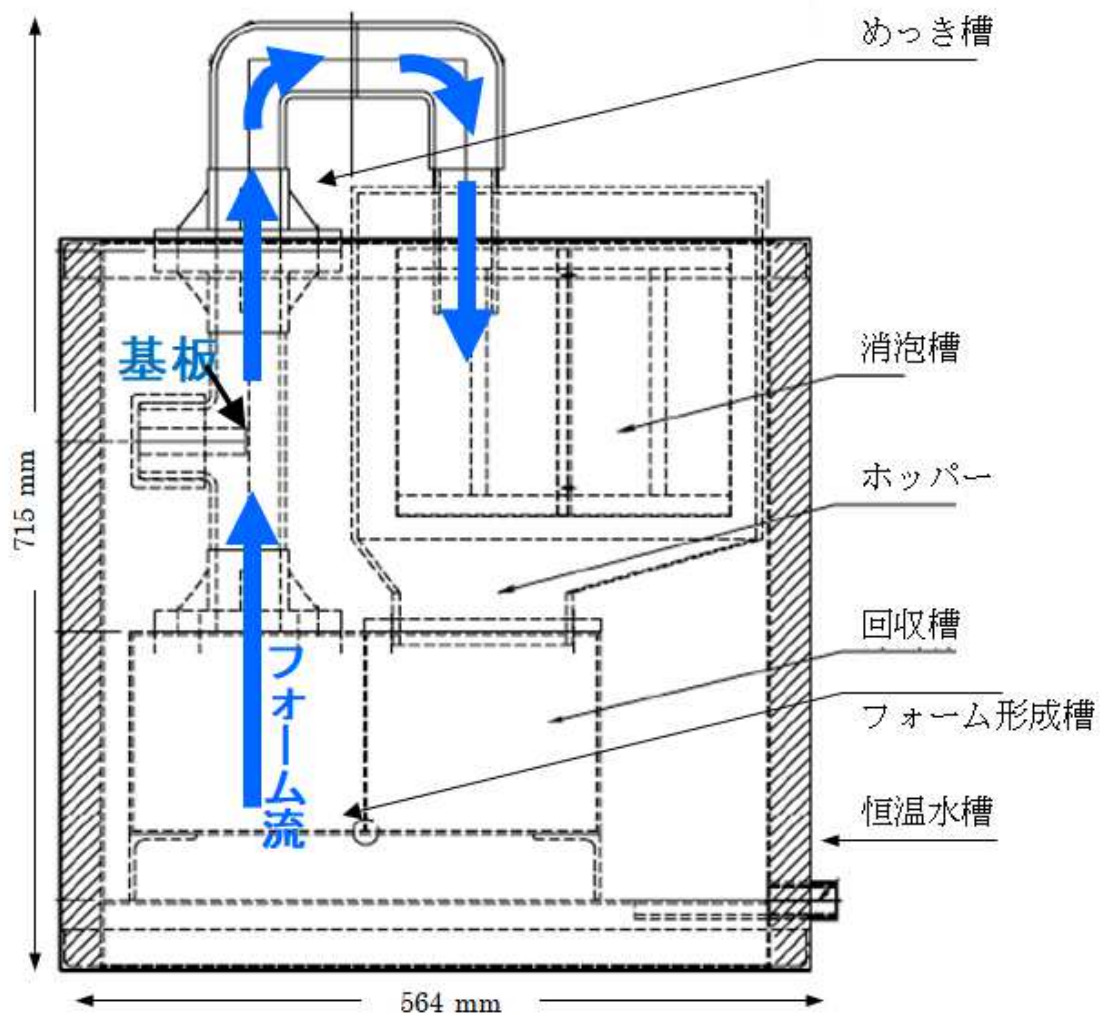


図2 フォームめっきパイロット装置概略図

(JST 研究成果最適展開支援プログラムによる)

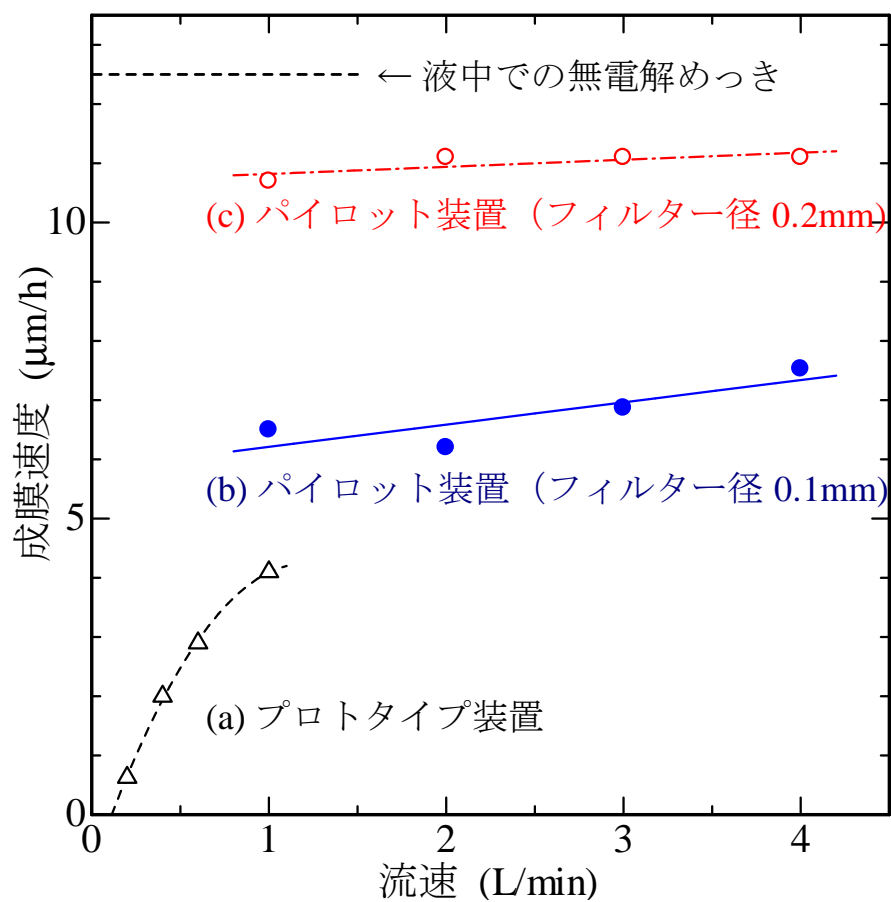


図 3 異なる装置によって生成されたフォーム中での膜成膜速度および液中での膜成膜速度

# 謝 辭

## 謝 辞

株式会社山田へ入社し、現場や設備の改善等の経験を積んだ後、2002年頃から研究開発に携わるようになりました。当時、東京農工大学で研究していた燃料電池メタルセパレーター向けめっきの開発を行うよう指示されたことがきっかけで、一企業の研究員として大学とのお付き合いが始まり、後にフォームめっきの研究、さらには、社会人学生として一緒に研究をさせていただきました。

15年以上の長きに渡り、的確に丁寧にご指導を頂きました工学研究院応用化学部門 臼井博明教授に、心より感謝を申し上げます。

時には大学まで、時には弊社までご足労いただき、分かりやすく的確なご助言を頂きました市原祥次先生に、心より感謝を申し上げます。

臼井研究室の三ツ屋静可さん、藤沢洋佑君、菅原知浩君、諸石拓也君、黒住明晃君、高川卓磨君、高井亮博君、林正人君、中村共秀君、布村遼介君、伊美志峰さん、皆さんには基礎研究をお手伝い頂き、本当に有難うございました。大学で皆さんとお会いしディスカッションするのが毎回とても楽しみでした。

最後になりましたが、このようなチャンスと多くのご支援を頂きました弊社、山田喜康会長に、心より感謝を申し上げます。