

新規黒色めっきの実用化の検討 (2)

中 村 知 彦^{*1}

[要 旨]

前報で報告した通常のニッケルめっき浴成分に硝酸カリウムを添加した単純な浴組成による黒色ニッケルめっきの密着性を改善するため、下地めっきの選択および黒色めっき膜の微視的な平滑化による層間はく離の抑制を目的として検討を行った。多孔質めっきを下地めっきとすることによりアンカー効果の付与、黒色めっき浴へのポリエチレングリコール添加によるめっき面の平滑化により黒色めっきの密着性は改善したが、依然テープによりはく離が認められた。

1 はじめに

黒色めっきでは黒色クロムめっき¹⁾、黒色ニッケルめっき²⁾や亜鉛めっきの黒色クロメート処理あるいは3価クロム化成処理などが工業的に用いられているが¹⁾、代表的な黒色めっきである黒色クロムめっきは6価クロムを含有し、RoHS指令やELV指令などの環境規制の強化に伴い代替処理が望まれている。

前報³⁾でMagdyら⁴⁾による通常のニッケルめっき浴成分に硝酸カリウムを添加した単純な浴組成による黒色ニッケルめっきを基本として、硝酸塩種やめっき条件を変えた場合の浴温度、硝酸塩種、硝酸塩濃度、電流密度とめっき外観、反射率、めっきの密着性、耐食性など実用上の観点から検討し、浴温度35℃で硝酸塩濃度が0.05M以上、電流密度1.5A/dm²以上で反射率2%前後の均一な黒色めっき膜が得られることを明らかにした。しかしテープ試験で容易にはく離し、密着性に課題があることがわかった。

本報ではこの方法で得られる黒色めっき膜の密着性を改善することを目的とし、下地めっきの選択および黒色めっき膜の微視的な平滑化による層間はく離の抑制を目的として検討を行った結果について報告する。

2 実験方法

30mm×65mmに切断した亜鉛めっき鋼板の片面を30mm×40mm残してテフロンテープで被覆し、10%塩酸で亜鉛めっきを溶解後、水洗し、下地めっきを行った後、直ちに黒色めっきを行った。

下地めっきとして無光沢めっきでは表1に示すニッケルめっき浴を用い、光沢めっきでは光沢剤を添加した浴でめっきした。多孔質めっきでは光沢めっき浴に添加剤を加えてめっきした。

表1 下地めっき浴組成とめっき条件

試薬名	組成
NiSO ₄ ・6H ₂ O	0.91M
NiCl ₂ ・6H ₂ O	0.19M
H ₃ BO ₃	0.57M
光沢剤	1.8～5.5
サッカリン酸	2.0 g/L
1,4-ブチンジオール	0.3 g/L
添加剤 (多孔質めっき)	
pH : 3.0	
浴温度 : 55℃	
電流密度 : 5.0 A/dm ²	
通電量 : 1500 C/dm ²	
3000 C/dm ² (多孔質めっき)	

黒色めっきは前報の方法で行い、硝酸カリウム濃度は0.5M、電流密度3 A/dm²、浴温度35±1℃、通電量は900 C/dm²とした。

めっきのはく離試験はスリーエムジャパン製の

*1 応用技術課 主任研究員
(現 応用技術課 副主査)

スコッチテープ（幅 18mm）を用いて同一条件でめっきした2枚の試料のめっき面の上半分、下半分をテープではく離し、テープの重量増と基板の重量減をそれぞれ計測し、計4回の試験の平均値を算出した。はく離試験後のめっき面は走査型電子顕微鏡により加速電圧 15kV で観察した。

3 結果及び考察

3. 1 下地めっき種と黒色めっきの密着性

黒色めっきをテープはく離すると一部は下地めっき面からはく離しているため、下地めっき種を選択し、そのアンカー効果による密着性を検討した。

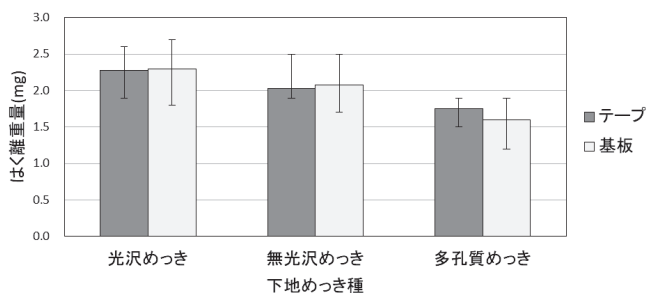


図1 下地めっき種とはく離重量との関係

図1に下地めっき種とはく離重量との関係を、図2にはく離後のめっき面の外観写真を示す。いずれの下地めっきでも、黒色めっきははく離が発生したが、はく離重量は基板側、テープ側ともに光沢めっき、無光沢めっき、多孔質めっきの順で減少しており、光沢めっきと比較して多孔質め



図2 はく離後のめっき外観写真

きではテープ側で約 70%、基板側で 77%に減少し、密着性が改善されていた。

図2のようにはく離後のめっき外観は光沢めっき、無光沢めっきでは下地が一部露出しているが、多孔質めっきでは黒色めっきの被覆が比較的良好であった。

図3に下地めっき表面の走査電子顕微鏡像を示す。光沢めっきは倍率 3000 倍でも平滑であった

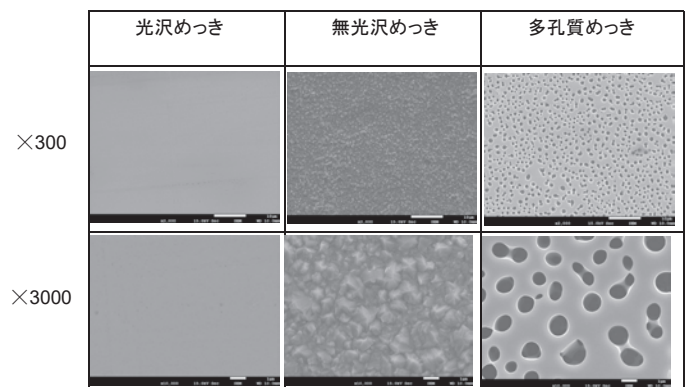


図3 下地めっき表面の走査電子顕微鏡像

が、無光沢めっきでは1～2μm 径の陵状の表面から構成されていた。多孔質めっきでは平滑な面に特徴的な1～2μm 径の孔が多数めっき面に存在し、これらのめっき形状によるアンカー効果が黒色めっきの密着性改善に寄与していると考えられる。

3. 2 めっき膜平滑化の密着性改善効果

黒色めっきのテープはく離試験では図2のようにはく離後一部の黒色めっき膜が基板側に残留するとともにテープ側に黒色めっきが付着しており、黒色めっき層内部ではく離が密着性低下の要因の一つと考えられる。そこで黒色めっき膜の平滑化により微視的に凸部分への荷重集中を抑制することでめっき層内部ではく離が抑制されることが期待されることから、黒色めっき膜の平滑化を検討した。

微細配線でのトレンチ埋め込みでの銅めっきではポリエチレングリコール（以下 PEG と記載）が反応中間体である Cu^+ を捕捉し、銅電極表面に吸着した塩化物イオンとの相互作用で単分子吸着することで電析を抑制し、めっきの平滑化に寄与することが報告されている^{5, 6)}。そこで分子量 20000 の PEG を添加し黒色めっきの平滑化を検討した。

PEG の添加濃度、電流密度範囲がめっき外観与える影響についてハルセル試験を行い、得られた黒色めっき可能な電流密度範囲を表 2 に示す。

表 2 PEG 添加濃度と黒色めっき可能な電流密度範囲との関係

PEG 添加濃度	電流密度範囲 (A/dm^2)
無添加	1.3～10.1
40mg/L	1.8～5.8
200mg/L	2.2～5.1
1000mg/L	1.8～5.5

PEG 添加濃度によらず添加により銀灰色めっきの範囲が低電流密度領域に広がり、結果として黒色めっき可能な電流密度範囲が狭まった。また、 $3 \text{ A}/\text{dm}^2$ 以下では黒色は呈するが、めっき面にざ

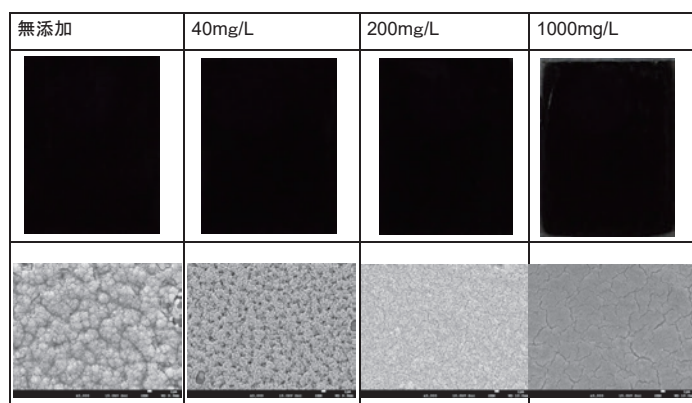


図 4 PEG 添加により作製した黒色めっき外観写真とめっき表面の走査電子顕微鏡像（3000 倍）

らつくと、さらに干渉色が発現した。そこで PEG 添加実験では電流密度を $3 \text{ A}/\text{dm}^2$ とした。

下地めっきを前節で検討した多孔質めっきとし、PEG 無添加、40mg/L、200mg/L、1000mg/L で黒色めっきを行った。作製した黒色めっき表面の外観写真と走査電子顕微鏡像を図 4 に示す。PEG 添加により黒色めっき外周部が白濁するとともに 200mg/L 以上では干渉色が発現した。また添加濃度 1000mg/L ではハルセル試験と同様に四隅の高電流密度領域が灰白色となった。一方走査電子顕微鏡像から PEG 無添加の場合は $50 \mu\text{m}$ 程度の領域の凸部が存在するが、PEG 添加 200mg/L まで表面は平滑化した。しかし、200mg/L からめっき面に

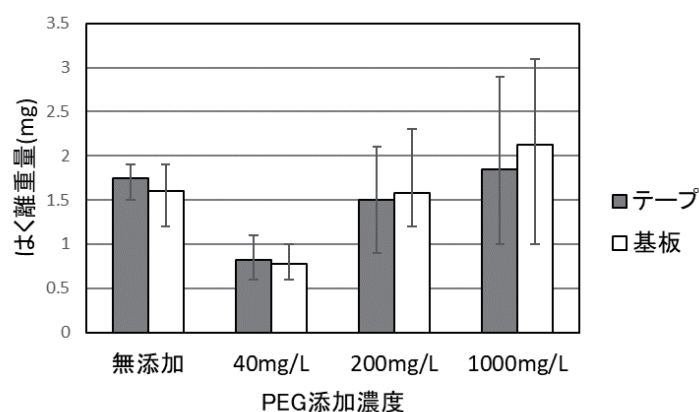


図 5 PEG 添加濃度とはく離重量との関係

クラックが生成し 1000mg/L ではクラックが顕著になった。

図 5 に PEG 添加濃度とはく離重量との関係を示す。いずれの PEG 添加濃度でもテープはく離が発生したが、はく離重量は PEG 添加濃度が 40mg/L で最小となり、200mg/L で無添加の場合とほぼ等しくなった。さらに 1000mg/L では無添加の場合よりはく離重量は大きかった。

図 6 に PEG 添加濃度とテープはく離後の基板側はく離面の走査電子顕微鏡像を示す。無添加の場合、はく離面の粗度は大きく、図 5 で確認された $50 \mu\text{m}$ 程度の領域に対応して孔が形成され、この

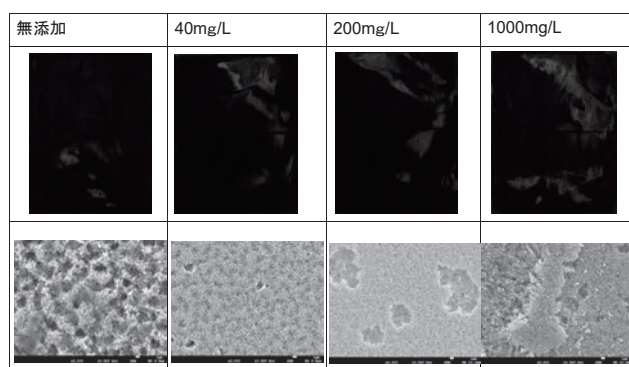


図6 PEG 添加濃度とはく離後の外観および表面の走査電子顕微鏡像 (倍率 3000 倍)

領域の凸部がはく離したと推定される。添加濃度 40mg/L でははく離面は比較的平滑であることから無添加の場合のようなはく離が抑制され、はく離重量が減少したと考えられる。一方 200mg/L では部分的に下地までのはく離が発生しており 1000mg/L では下地まで到達するはく離部分が増えるとともにいくつかの層での層間のはく離が発生していた。PEG 添加濃度 200mg/L、1000mg/L では、はく離面にもクラックが認められていることから図4で認められためっき表面のクラックは内部まで存在しており、めっき層の脆化によりはく離重量が増加したと考えられる。

4 まとめ

通常のニッケルめっき浴成分に硝酸カリウムを添加した単純な浴組成による黒色ニッケルめっきの密着性を改善するため下地めっきの検討および黒色めっき膜の微視的な平滑化による層間のはく離の抑制を意図して検討を行ったところ以下の結果が得られた。

①下地めっきとして光沢めっき、無光沢めっき、多孔質めっきでテープのはく離試験でははく離量は、光沢めっき、無光沢めっき、多孔質めっきの順で減少し、多孔質めっきでは差異は少なかったが、多孔質めっきではアンカー効果によ

り密着性が改善したと考えられる。

②黒色めっき浴に PEG を添加することによりめっき表面が平滑化したが、添加濃度 200mg/L、1000mg/L ではめっき面にクラックが発生した。また電流密度範囲は PEG 添加により一様に狭まった。

③PEG 添加濃度が 40mg/L でははく離重量が最小となり、平滑化により凸部のはく離が抑制されたと考えられた。200mg/L、1000mg/L の添加でははく離量が増大し、クラックによりめっき層が脆化したと考えられる。

④下地めっき選択によるアンカー効果の付与、PEG 添加による平滑化により黒色めっきの密着性は一定改善したが、依然テープによりはく離が認められた。

(参考文献)

- 1) 電気鍍金研究会編：めっき教本, p105 (日刊工業新聞社 1986)
- 2) 全国鍍金材料組合連合会：めっき技術ガイド, p89 (全国鍍金材料組合連合会 1996)
- 3) 中村知彦：京都府中小企業技術センター技報, No.48, p11 (2020)
- 4) Magdy A. M. Ibrahim : Journal of Applied Electrochemistry, vol36, p295 (2006)
- 5) J. Kelly, A. West ; J. Electrochem. Soc., 145, 3472, 3477 (1998)
- 6) 縄舟秀美、栗野まいこ、赤松謙祐、水本省三、内田 衛、細田 勉：表面技術, 53, 59 (2002)