

プレーティング研磨の応用に関する研究 (第2報) ——プレーティング現象の発生条件およびプレーティング膜の特性——

Application of a Fine Finishing Process with a Plating Phenomenon (2nd Report)
——The Condition to Occur the Plating Phenomenon & the Character of the Plating Film——

池 野 順 一*・谷 泰 弘*
Jun'ichi IKENO and Yasuhiro TANI

1. は じ め に

アルミ、鉄、チタン等の金属を銅と組み合わせてアルカリ性のコロイダルシリカで研磨する時、銅と組み合わせた金属加工面に銅のプレーティング現象が発生する。このように、プレーティング現象を誘発する研磨法をプレーティング研磨という¹⁾。本来、除去加工である研磨において付加加工のプレーティングを誘発する点で、プレーティング研磨は興味深い研磨法である。一方、近年メッキの分野では、メッキ速度の向上、結晶粒の粗大化防止のために、研磨と組み合わせたメッキ法の研究が行われている²⁾³⁾。

これらのことから、研磨とプレーティングは「除去加工」と「付加加工」という2つの相反する加工でありながら、これらを組み合わせることで、相互に助長する関係となることが考えられる。しかし、現在、研磨時に発生するプレーティング現象の発生条件やそのメカニズム、そしてプレーティング膜の組織学的、物理化学的特性について詳細に検討した報告は、ほとんど無い。

そこで本研究では、プレーティング研磨についてこれらの検討を行い、研磨とプレーティングの関係を明らかにすることを試みた。

前報では、プレーティング膜の分析結果およびプレーティング現象の発生条件について報告した。本報ではまず、発生条件のうち砥粒径、試料材料の点でさらに検討するとともに、プレーティング膜の密着性について明らかにしたので報告する。

2. 実 験 方 法

研磨実験は、図1に示す2ウェイ片面ポリシング装置を使用し、研磨布上に試料を100rpmで回転運動させた。研磨試料は全面が研磨されるよう、また表面を容易に観察できるよう、あらかじめ表面粗さを $0.2\mu\text{mRmax}$ に仕上げたアルミ(A5056)と銅(電解タフピッチ)を用

い、それぞれ10kPaの加工圧を与えた。研磨液はコロイダルシリカ、あるいはコロイダルアルミナ(ともに一次粒径:数十nm)を含むアルカリ性(pH10)のものをを用い、供給量は毎分 1cm^3 とした。

3. プレーティング現象の発生条件

前報ではプレーティング現象の発生条件について、①研磨液がアルカリ性であること、②研磨試料に比較的高い加工圧を与えた時、現象が発生しやすいこと、③銅と組み合わせる金属試料がアルミ以外の鉄、チタンでも現象の発生すること等を明らかにした¹⁾。

以下では、発生条件に対する砥粒径および試料材料の影響について検討した結果を述べる。

3.1 砥粒径の影響

プレーティング研磨では、これまでのところ砥粒として、コロイダルシリカやコロイダルアルミナを用いている。これらの超微粒子は、高い表面エネルギーを有し、多くのシラノール基(-OH)を配している⁴⁾。このため、他の砥粒と比べ、化学的に活性であることが特徴としてあげられる。これより、プレーティング現象の発生に何らかの影響を及ぼしているものと考えられる。

そこで発生条件に対する砥粒径の影響を調べるため、コロイダルアルミナ($\phi 40\text{nm}$ 砥粒)と、それより約10倍の大きさの $\phi 0.5\mu\text{m}$ アルミナ砥粒を用いたプレーティング研磨を試み、銅の付着状況を比較した。ただし、銅の付着状況はアルミ、銅両試料の除去量に影響されることが明らかになっているため¹⁾、砥粒径の影響を明確にするには、各砥粒による試料の除去量が等しくなるように砥粒濃度を選定する必要がある。

各砥粒による銅、アルミ試料の研磨能率と砥粒濃度の関係を図2に示す。図より、 $\phi 40\text{nm}$ 砥粒3wt%におけるアルミ、銅の研磨能率は、 $\phi 0.5\mu\text{m}$ 砥粒における6wt%、0.5wt%の研磨能率とそれぞれ一致しているため、これらの砥粒濃度でプレーティング研磨を試みた。現状

*東京大学生産技術研究所 第2部

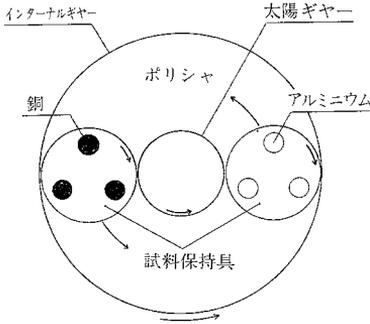


図 1 ポリシング装置の概略図

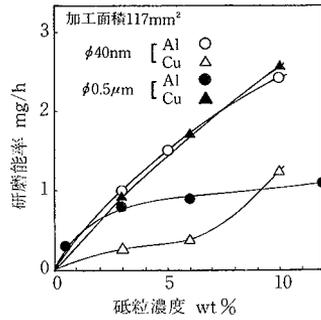


図 2 研磨能率と砥粒濃度の関係

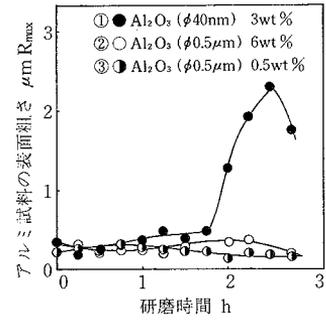


図 3 アルミ試料の表面粗さと研磨時間の関係

では、銅のプレーティング現象が発生する時、アルミ試料上に凸の銅付着部と凹のアルミの露出部ができることから、現象の発生状況を表面粗さの増加で知ることができる。図 3 にアルミ試料の表面粗さと研磨時間の関係を示す。これより、 $\phi 0.5\mu\text{m}$ 砥粒で研磨した時のアルミ試料の粗さは、ほぼ一定であり、プレーティング現象の発生は確認できなかった。

以上より、本研磨におけるプレーティング現象は、研磨砥粒に $\phi 0.5\mu\text{m}$ 砥粒を用いた時には発生せず、 $\phi 40\text{nm}$ のような超微粒子を用いた時に発生することが明らかになった。

3.2 試料材料の影響

アルミと銅試料で行ったプレーティング研磨では、アルミ上で銅の付着が観察され、逆に銅上ではアルミの付着は検出されなかった⁷⁾。これより、プレーティング現象は試料材料のイオン化傾向に影響されていることが考えられた。そこで銅と組み合わせる金属材料として鉄、チタンを用いて研磨した結果、両試料とも銅のプレーティング現象が確認された¹⁾。

チタンを除く試料材料のイオン化傾向については、 $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Cu}$ の関係が明らかである。チタンは、アルカリ中で溶解しない強固な酸化皮膜を有しているため、酸化皮膜を除去しない限りイオン化傾向は銅よりも小さい⁸⁾。研磨実験の結果から、チタン上の銅付着は、研磨中の何らかの原因でついた引っかき傷部で生じており、酸化皮膜が破壊され露出したチタン素地に銅が付着したものと考えられる。よって、チタン試料のイオン化傾向の大きさは金属チタンで示すことが妥当であり、アルミの次に位置する⁹⁾。これより、どの金属も銅よりイオン化傾向が大きく、これらの金属材料による実験だけでは、プレーティング現象に及ぼすイオン化傾向の影響はわからない。そこで、銅よりもイオン化傾向の小さい銀を銅と組み合わせ、銀試料面には銅のプレーティング現象が生じないことが明らか

表 1 銅のプレーティング現象の発生条件

研 磨 液	砥 粒…超微粒子 (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) pH値…8.5~12 (アルカリ)
加 工 圧	比較的高い圧力 (~85kPa)
試 料	銅よりもイオン化傾向の大きい金属

になった。

以上より、本研磨における銅のプレーティング現象は銅よりも大きいイオン化傾向をもつ金属表面で生じることが明らかになった。

表 1 にプレーティング現象の発生する研磨条件を示す。

4. プレーティング膜の密着性試験

一般に、アルミ上に銅をメッキする際、問題となるのはメッキ膜と素地間の密着性が低いことである。この原因としては、アルミ表面の酸化皮膜やアルミの電位が低いことが考えられている⁷⁾。そこで、プレーティング膜の密着性試験を行い、プレーティングに対する研磨作用の影響を調べた。

試験方法は、次の点に留意して選定した。①両金属とも軟質金属であること、②プレーティング膜が薄膜であること、③試験試料の作製において形状に制約があること、④熱による合金層の形成を避けること等である。これより、引っ張り試験と腐食試験を選定した。

密着性の評価は清浄なアルミ面に直接電気メッキを施した試料の試験結果と比較することにより行った。ただし、プレーティング研磨試料は銅が斑にプレーティングされているため、メッキ試料表面における銅メッキの面積比も、これにほぼ等しくなることが望ましい。模索した結果、次のメッキ条件を得た。まず、アルミ試料を酸、アルカリ洗いし、蒸留水で洗浄後、直ちに硫酸銅メッキ浴 ($\text{CuSO}_4 : 20\text{wt}\%$, $\text{H}_2\text{SO}_4 : 5\text{wt}\%$, $\text{H}_2\text{BO}_3 : 2\text{wt}\%$) に浸せきし、直流電圧 : 0.6V, 電流 : 0.1A を 90~120秒

研 究 速 報

間作用させてメッキを行った。

4.1 引っ張り試験

まず、密着性を調べるために引っ張り試験を行った。引っ張り試験の概略を図4に示す。図中に示す鉄製ブロックの治具端面(10mm×10mm)に試験試料を接着し、治具と試料を上下方向に0.05mm/minの速度で剝離するまで引っ張った。試験機には島津製作所製オートグラフIS-10Tを使用した。

また、接着剤は次に留意して選定した。①膜に熱の影響を与えないよう常温で接着でき、硬化時に熱を生じないこと、②接着剤の破壊強度が試料との接着力よりも大きいこと、③アルミと銅の付着力よりも接着剤と銅の接着力が高いこと、④銅がアルミ上に斑にプレーティングされているため、銅との接着力がアルミとの接着力よりも優っていること、⑤データのばらつきを小さくするために粘性が低く、気泡の混在しない接着剤であること等である。数種類の接着剤について検討した結果、アロンアルファ101瞬間接着剤(最大接着力39.24MPa)を選定した。

引っ張り試験結果を図5に示す。図の縦軸は引っ張り強さを横軸は剝離率を示している。これよりプレーティング研磨試料では、剝離率15~40%、引っ張り強さ4~6MPaに分布しているのに対し、メッキ試料では剝離率

90~100%、引っ張り強さ0.5~5MPaに分布していることが明らかになった。密着性は、引っ張り強さが大きく剝離率が低いものほど良いと考えられるから、プレーティング研磨試料のほうが密着性に優れているといえることができる。

4.2 腐食試験

次に密着性に対する化学的作用の影響を調べるために、腐食試験と組み合わせて剝離試験を行った。

腐食試験として酸性塩水浸せき試験を行った。塩水は塩化ナトリウムを40g/l含有し、酢酸でpH3に調整されたものを用いた。試験は室温(18°C)で12時間行った。

その後、図6に示すセロハン粘着テープによる剝離試験を行った。試験はセロハン粘着テープ(JISの規定品)を試料に貼り、試料面に対して垂直方向に125mm/minの定速で剝離した。その時の剝離強度は試料と直結させた動力計で測定した。

図7に浸せき時間と剝離率の関係を示す。これより、腐食時間の経過にともない、剝離率が同様に増加し、12時間後、両試料ともほぼ100%に達することが明らかになった。

また、腐食時間と剝離強度の関係を図8に示す。これより、剝離強度は3時間まで明らかにプレーティング研磨試料のほうが優っているが、その後は若干この傾向を

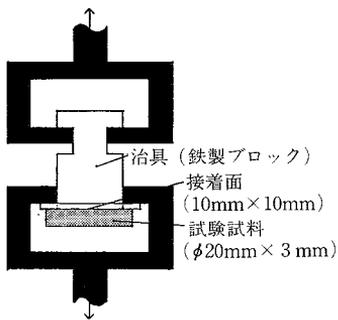


図4 引っ張り試験法の概略図

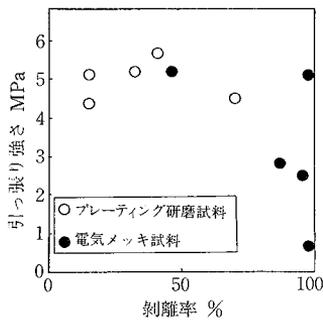


図5 引っ張り試験結果

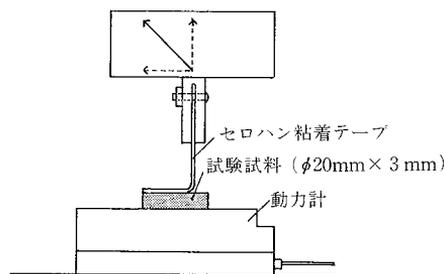


図6 セロハン粘着テープによる剝離試験の概略図

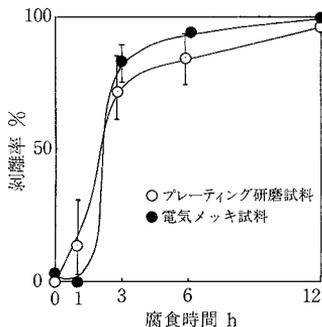


図7 剝離率と腐食時間の関係

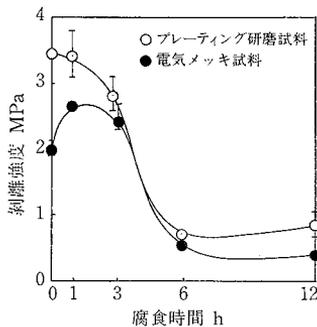


図8 剝離強度と腐食時間の関係

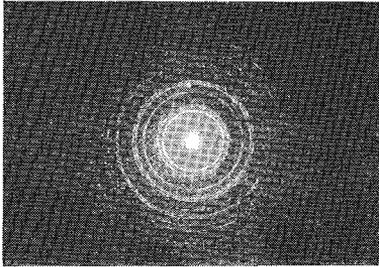


図9 プレーティング膜の電子回折像



図10 プレーティング膜の拡大写真

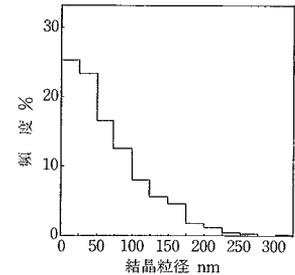


図11 プレーティング膜の結晶粒度分布

残して両試料とも同様に低下することが明らかになった。これは、いずれの試料も現状では、銅が斑に付着しているため、付着界面に塩水が容易に接触できることが原因と考えられる。

以上の2つの試験結果より、3時間以上の腐食試験においては、どの試料も同様に密着性が低下するものの、研磨がプレーティング膜の密着性に対し、有効に作用することが明らかになった。

5. プレーティング膜の電子顕微鏡観察

メッキ分野では、メッキ膜の結晶粒径と密着性との関連について検討した報告がある³⁾⁶⁾。これによれば、メッキ膜が小さい結晶粒で構成されているものほど、優れた密着性を有する結果が示されている。そこで、プレーティング研磨試料の銅付着膜が銅の電気メッキ膜よりも密着性に優れている原因を調べるために、透過型電子顕微鏡観察により結晶の観察を行った。

観察には、プレーティング膜をアルミから分離させる必要があるため、プレーティング研磨したアルミ試料を塩酸 (10wt%) に浸せきし、そのまま超音波洗浄器に数分間かけプレーティング膜を分離させた。電子顕微鏡による観察結果を図9、図10に示す。図9は電子回折像であり、輝点を有する同心円が観察できる。輝点の分布が不規則であることから、多結晶体であることが明らかになった。

図10はプレーティング膜の拡大写真である。図中、点状の黒点は同じ結晶方位をもつ結晶粒である。これらの結晶粒を球と仮定して粒度分布を調べてみると、図11に示すように $\phi 50\text{nm}$ 以下の結晶粒が全体の約50%を占め、プレーティング膜は微細な結晶粒で構成されていることが明らかになった。これは、研磨作用がアルミ面を活性化することで結晶核の発生を助長し、さらに、結晶上を研磨することで結晶の成長を抑制するためと考えられる。

以上より、密着性において電気メッキ膜よりも優れている原因はプレーティング膜が銅の微細な結晶粒で形成されているためと考えられる。

6. おわりに

以上、プレーティング現象の発生条件とプレーティング膜の密着性試験について検討し、さらに電子顕微鏡観察を行った結果を以下に示す。

- (1) プレーティング現象の発生は砥粒径に影響され、超微粒子を用いた時に発生する。
- (2) 本研磨における銅のプレーティング現象は銅よりもイオン化傾向の高い金属試料で発生する。
- (3) 本研磨で得られるプレーティング膜は電気メッキ膜よりも優れた密着性を有している。
- (4) 本研磨で得られるプレーティング膜と電気メッキ膜の耐食性については、あまり差はみられない。
- (5) 本研磨で得られるプレーティング膜は $\phi 50\text{nm}$ 以下の微細な結晶粒が約50%を占める多結晶体である。

最後に、本研究の遂行にあたり、本所教授 佐藤壽芳先生には折りに触れ有益なご助言を頂いた。ここに厚く御礼申し上げます。なお、本研究の一部は昭和62年度文部省科学研究費(奨励研究(A))のご援助により行われたことを付記して厚く感謝の意を表する。

(1988年7月20日受理)

参考文献

- 1) 池野順一・谷 泰弘：プレーティング研磨の応用に関する研究(第1報)ープレーティング研磨の発生条件ー, 生産研究, 39-8 (1987.8) 19-22
- 2) W.M. Bäessler: Hartverchromen von Aluminiumzylinder durch galvanisches Auftragshonen, wt-Z. ind. Ferting., 71 (1981) 335-340
- 3) K.A. Johnson, et al: Analytical Electron Microscopy Techniques for Track-Plated Au-Cu Alloy, Thin Solide Films, 108-1 (1988) 61-67
- 4) Hans P. Boehm: Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis, 16 (1966) 179-274
- 5) 三島良續編：100万人の金属学 材料編, アグネ, 324
- 6) 田島 栄：電気化学通論, 共立出版, 445-451
- 7) 呂 戊辰：アルミと合金のメッキ, 開発社, 7
- 8) 松岡政夫, 伊藤達志, 林 忠夫：化学銅めっき皮膜の疲労柔軟性, 33-8 (1982) 27-32