

アルミニウム上への直接銅めっきの 密着力に関する研究

Adhesion Strength of Direct Copper Plating on Al Alloys from the Copper Pyrophosphate Bath

横井 昌幸* 森河 務* 薦田 俊策*
Masayuki Yokoi Tsutomu Morikawa Shunsaku Komoda

山崎 清* 城間 成信* 北川 博**
Kiyoshi Yamasaki Shigenobu Shiroma Hiroshi Kitagawa

(1995年9月11日 受理)

The optimum process conditions of the direct copper plating from the copper pyrophosphate bath on several Al alloys, in which Al alloys are activated in the potassium pyrophosphate bath and/or the copper pyrophosphate bath, were searched by design and analysis of experiments. Adhesion mechanism of copper plating on Al alloy substrates was also investigated by measurements of Al alloy potential immersed in the activation baths, XPS spectra for the Al alloy surface and the peeled copper surface.

Adhesion strength of copper plating on Al was found to depend primarily on immersion time in activation baths, in which hydrated Al oxide produced by preceding processes of alkali etching and acid dipping was removed by pyrophosphate ions of the activation solution. Adhesion strength was achieved over 2.5kgf/cm, 1.5kgf/cm and 1.5kgf/cm for the plating on ADC12, A1050 and 6063 substrates, respectively. Cuprous oxide detected by XPS measurement in the interface of the copper plating and the basis metal was considered to play an important role in adhesion strengthening of the copper plating on Al alloys.

1. 緒言

アルミニウムおよびその合金（以下、Alと記す）は、表面が緻密な自然酸化膜で覆われており、そのままでは密着性のよいめっきは得られない。このため酸化皮膜を除去すると同時に、新しく露出したAl表面上に亜鉛や亜鉛合金の金属皮膜を形成させ、その後めっき工程に移るプロセスが一般に行われている。¹⁾ これらのプロセスはAl素材や溶液組成の影響を敏感に受ける金属の置換析出反応を利用しているため、素材毎に処理時間、処理液組成を調整する必要があり、自動化も容易ではない。²⁾ また、Al素材とめっき層の間に薄い亜鉛あるいは亜鉛

合金層が存在するためこれらの層の腐食によるめっき剥離、めっき剥離などが起こり易く、亜鉛層を含まない直接めっき法などが種々検討されている。³⁾⁴⁾

本研究では、Al素材への新しいめっき方法として、ピロリン酸カリウム水溶液あるいはピロリン酸銅めっき液への浸漬による活性化処理を行った後、直接、ピロリン酸銅めっきを行う方法について検討した。⁵⁾⁶⁾

活性化処理時間、活性化処理液の組成とpH、めっき後の加熱処理などの密着力への影響を調べるとともに、活性化処理液中でのAl素材の浸漬電位の経時変化測定、X線光電子分光法によるAl表面、銅めっき剥離面の化学的状态観察などを行い、密着力の発生原因を検討した。

2. 実験

(1) Al合金上への直接銅めっきの密着力

* 評価技術部表面化学研究室

** 材料技術部プラスチック材料研究室

(A) Al素材とめっき方法

直接銅めっきプロセスを図1に示す。活性化工程に $K_4P_2O_7$ 溶液を用いる場合についてL27直交表を用いた実験計画法により各素材毎に密着力に影響を与える処理因子の検討を行った。⁷⁾ Al合金素材にはA1050, A2017, A5052, A6063の展伸材, ADC12のダイキャスト材, AC4Aの鋳物材を所定の大きさ(100mm×25mm×2mm)に切り出したものを用い、種々の条件で処理した後ピロリン酸銅めっき(10 μ m)を行った。アルカリエッチングと酸処理の液量は500ml, 活性化処理液量と銅めっき液量は2000mlとした。表1に実験計画法で検討した処理条件と因子を示す。200℃, 20分間の加熱試験によるめっき膨れを調べた後, さらに光沢硫酸銅めっき(2.0A/dm², 20 μ m)を施し密着力測定に供した。

(B) 活性化条件による密着力変化の測定

アルカリエッチング, 酸浸漬, 銅めっきの各条件を固定し, 活性化時間を変化させて密着力の変化を調べた。この場合, $K_4P_2O_7$ 溶液中で活性化する方法と, ピロリン酸銅めっき液に浸漬し銅置換を行いそのままめっきする方法, あらかじめ $K_4P_2O_7$ 溶液中で所定の浸漬電位まで活性化した後ピロリン酸銅めっき液中で銅置換を行う方法を検討した。

(C) 引っ張り試験機による90度剝離試験⁸⁾

Al合金上の銅めっき層に, 幅1cmの短冊状にカッターナイフで切込みを入れて試料とした。この場合, 短冊を2本とり, 端部をあらかじめめくり上げ, 引っ張り試験のつかみしろとした。密着力測定はインストロン引っ張り試験機により, 試料表面からの銅箔の剝離角度が常に90度になる試料固定治具を用いて行った。引っ張り速度は20mm/min.とした。

(2) 密着力の発生原因の検討

(A) ピロリン酸塩溶液中での浸漬電位測定

A1050, A2017, A5052, ADC12材(100mm×25mm×2mm)を図1のプロセスに従ってアルカリエッチング30秒間, 酸浸漬(HNO_3 30%+ $NH_4F \cdot HF$ 50g/l, 30秒)および水洗を行った後, ピロリン酸カリウム水溶液($K_4P_2O_7$ 100g/l, pH8.5, 50℃)あるいはピロリン酸銅めっき液に移し, 浸漬電位の経時変化を飽和カロメル電極基準で電位差計により測定した。

(B) 銅置換活性化電位と銅被覆率の測定

A1050材を本プロセスにしたがってアルカリエッチング, 酸処理, 水洗したのち, P比7, pH8.0, 浴温40℃のピロリン酸銅めっき液に, その浸漬電位をモニターしながら浸漬した。浸漬電位が-0.35V, -0.4V, -0.5Vのときの試験片をそれぞれ取り出し, 表面のSEM写真を撮影した。SEM写真から画像処理により銅置換析出物の表面被覆率を調べた。

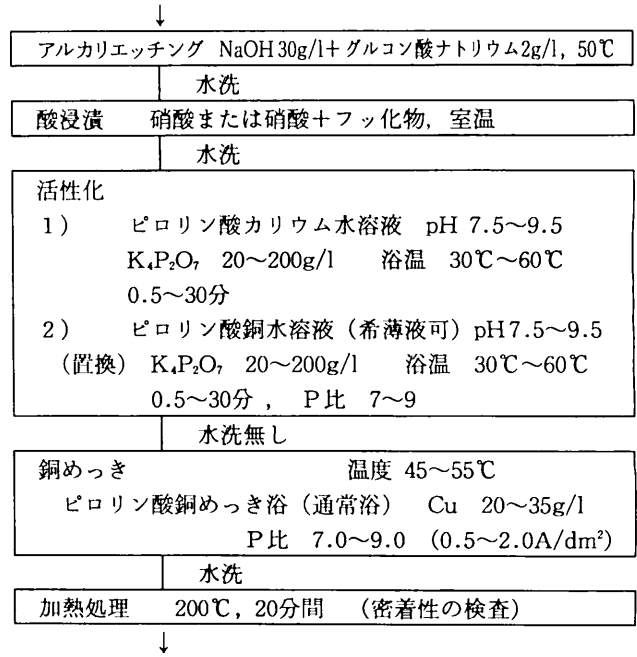


図1 直接銅めっきプロセス

Process of direct copper plating from copper pyrophosphate bath

表1 直接銅めっきプロセスの検討因子
Factors of direct copper plating process in design of experiments

工程	条件	
アルカリエッチング	処理時間	30秒, 60秒, 120秒
酸浸漬	硝酸濃度	20%, 40%, 60% (重量%)
	フッ化物の種類	HF, KF, $NH_4F \cdot HF$
	フッ化物濃度	1mol, 2mol, 4mol
	処理時間	15秒, 30秒, 60秒
活性化	温度	30℃, 40℃, 50℃
	pH	8.5, 9.0, 9.5
	活性化時間	1分, 5分, 10分
銅めっき	めっき電流濃度	0.5, 1.0, 2.0A/dm ²

(C) 表面の化学状態測定

アルカリエッチング, 酸浸漬, ピロリン酸カリウムによる活性化処理をそれぞれ終えたA1050材について, X線光電子分光分析装置(島津製作所製ESCA850)によりMgのK α 線, 10kV, 30mAの条件でAl 2p, O 1s, P 2pのスペクトルを調べた。また, 引っ張り試験によりあらかじめ密着力測定を行った銅めっき試料(素地A1050材)について, めっき剝離面とAl素地表面における各種元素の光電子スペクトルを同様の方法で測定した。この場合, 試料から銅めっき層を剝離したのち, すみやかに装置に導入した。

表面の相対元素比は, 各元素の面積強度から, 強度の換算係数(C1s=1, O1s=2.8, Cu 2p_{3/2}=15.87, Al=0.57, P 2p=1.25, K 2p=2.6, F 1s=4.2)を用い計算で求めた。

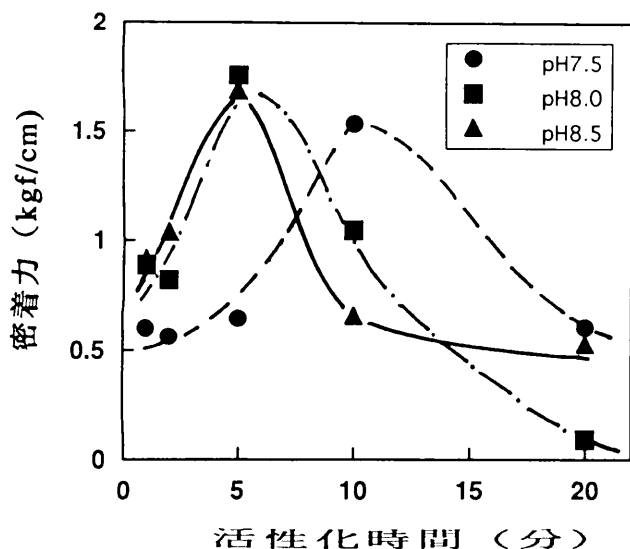


図2 活性化時間による1050材への銅めっき密着力の変化
アルカリエッチング; 1分, 酸浸漬; 30秒, 水洗; 30秒
銅めっき後加熱処理; 200℃, 20分
Changes in adhesion strength of copper plating on Al1050 substrate with $K_4P_2O_7$ activation time
Alkali etching; 1min., acid dipping; 30sec., water rinse; 30sec.
Heat treatment after copper plating; 20min. at 200℃

3. 結果と考察

(1) 処理条件とめっきの密着力

(A) 最適めっきプロセスの検討

実験計画法による実験から次のことがわかった。密着力に与える各前処理工程の影響は材種毎に異なり、Al1050, A6063材では活性化工程のpHと浸漬時間が大きく寄与し、酸処理工程の硝酸濃度、フッ化物濃度もわずかに影響を与えた。ADC12, AC4A材では酸処理工程の硝酸濃度、フッ化物濃度、浸漬時間が大きく寄与し、活性化処理時間も影響を与えた。A2017, A5052材では誤差の寄与率が50%を越え、明瞭な結論は得られなかったが、活性化工程の影響は明かであった。なおここで検討した処理条件ではいずれの場合もめっき後の加熱処理により膨れを生じることはなかった。以上の結果からいくつかの合金素材について、活性化処理条件と密着力との関係をさらに詳細に検討した。

(B) めっきの密着力への活性化条件の影響

Al1050材についてピロリン酸カリウム水溶液のpHをパラメータとして測定した活性化時間と密着力との関係を図2に示す。いずれのpHでも密着力は活性化時間によって大きく変化し、最適処理時間があることがわかる。図には示さないがA6063材でもほぼ同様の結果が得られた。これらの密着力はいずれも加熱処理後のものであり、加熱処理なしでは、傾向は類似したが1kgf/cm以下の小さな密着力しか示さなかった。A2017材, A5052材でも同様の挙動を示したが密着力はこれらより小さかった。

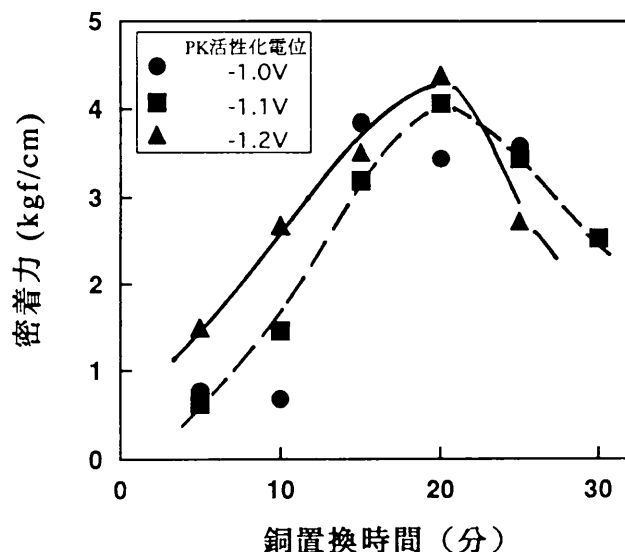


図3 銅置換活性化時間による1050材への銅めっき密着力の変化
アルカリエッチング; 30秒, 酸浸漬; 30秒, 水洗; 5分
 $K_4P_2O_7$ 活性化; ピロリン酸カリウム溶液
(100g/l, pH8.0, 40℃)
銅置換活性化; ピロリン酸銅めっき液
(pH8.0, P比7.0, 40℃)
銅めっき後加熱処理; 200℃, 20分

Changes in adhesion strength of copper plating on Al1050 substrate with activation time in copper pyrophosphate bath
Alkali etching; 30sec., acid dipping; 30sec., water rinse; 5min.
 $K_4P_2O_7$ activation; $K_4P_2O_7$ solution (100g/l, pH8.0, 40℃)
Copper conversion deposition; copper pyrophosphate bath (pH8.0, P比7.0, 40℃)
Heat treatment after copper plating; 20min. at 200℃

Al1050材についてあらかじめピロリン酸カリウム水溶液中で任意の浸漬電位まで活性化した後、ピロリン酸銅めっき液中で銅置換析出させてからめっきした場合の密着力と銅置換時間との関係を調べ、その結果を図3に示した。銅置換活性化処理を併用すると密着力が向上したが、この場合、ピロリン酸カリウム溶液中での浸漬電位にはほとんど影響されず、銅置換時間約20分間で最大の密着力が得られた。

ADC12材についてピロリン酸銅めっき液中で活性化処理を行った後、そのままめっきした場合の密着力と銅置換活性化時間との関係を図4に示す。ピロリン酸カリウム溶液による場合と同様に、密着力は銅置換活性化時間により大きく変化し、最適処理時間が存在した。ADC12材では加熱処理無しでも最適条件では2.5kgf/cm以上の密着力が得られ、加熱処理によりさらに向上した。AC4A材については詳細な検討を行なわなかったが、ADC12と同様に加熱なしでも良好な密着力が得られた。ADC12材, AC4A材ともに珪素を多量に含む共晶合金であるため、エッチング、酸処理により表面が粗化しており、このためアンカー効果により加熱処理無しでも強

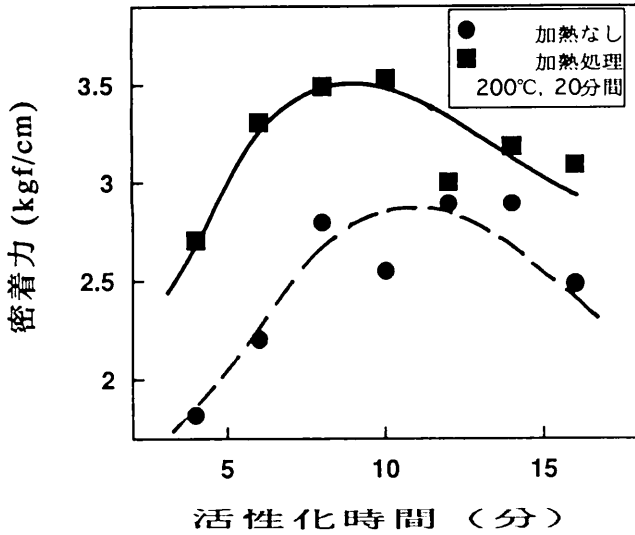


図4 銅置換活性化時間によるADC12材への銅めっき密着力の変化
アルカリエッチング;1分, 酸浸漬;1分, 水洗;3分
銅置換活性化;ピロリン酸銅めっき液
(pH8.0, P比7.0, 50°C)
銅めっき後加熱処理;200°C, 20分
Changes in adhesion strength of copper plating on ADC12 substrate with activation time in copper pyrophosphate bath
Alkali etching;1min., acid dipping;1min., water rinse;3min.
Copper conversion deposition; copper pyrophosphate bath (pH8.0, P比7.0, 50°C)
Heat treatment after copper plating;20min. at 200°C

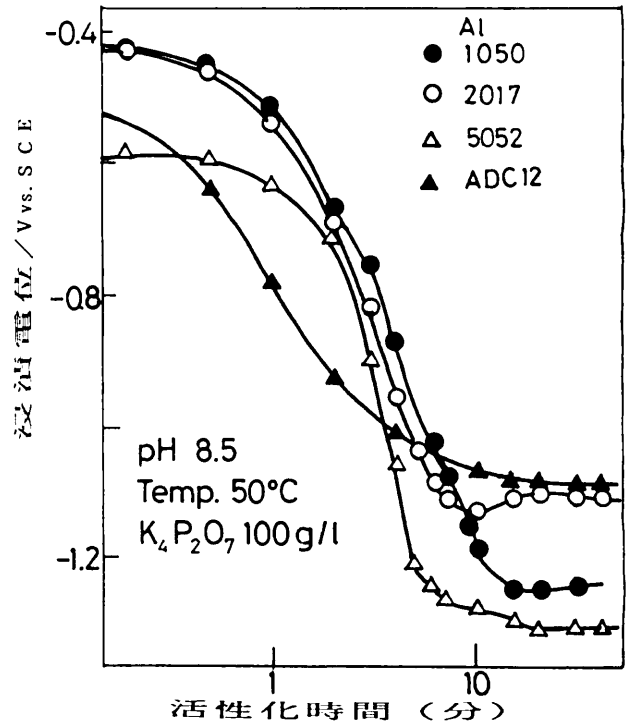


図5 ピロリン酸カリウム溶液中におけるAl合金の自然電位の経過時変化
Changes in natural potential of Al alloys in potassium pyrophosphate solution with activation time

い密着力を生じていると考えられる。
(2) ピロリン酸溶液中でのAl活性化挙動

図5に、pH8.5のピロリン酸カリウム溶液に浸漬した場合の浸漬電位の経過変化を示した。浸漬電位は、浸漬時間とともに徐々に卑な電位にシフトし、A1050材では約10分後には-1.3Vに達した。ピロリン酸カリウム溶液のpHが低くなると電位のシフトはゆるやかになり、pH7.5で到達電位は-1.2V程度であった。A2017, ADC12, A5052材についても到達電位はそれぞれ異なるもののその挙動はA1050材とはほぼ同様であった。NaOH溶液中で激しくエッチングされるときの電位が約-1.5Vであることを考慮すると、中性水溶液中でも酸化皮膜の薄い活性なAl表面になっていると考えられる。ピロリン酸銅溶液では一旦卑な電位にシフトするもののCuが置換析出する

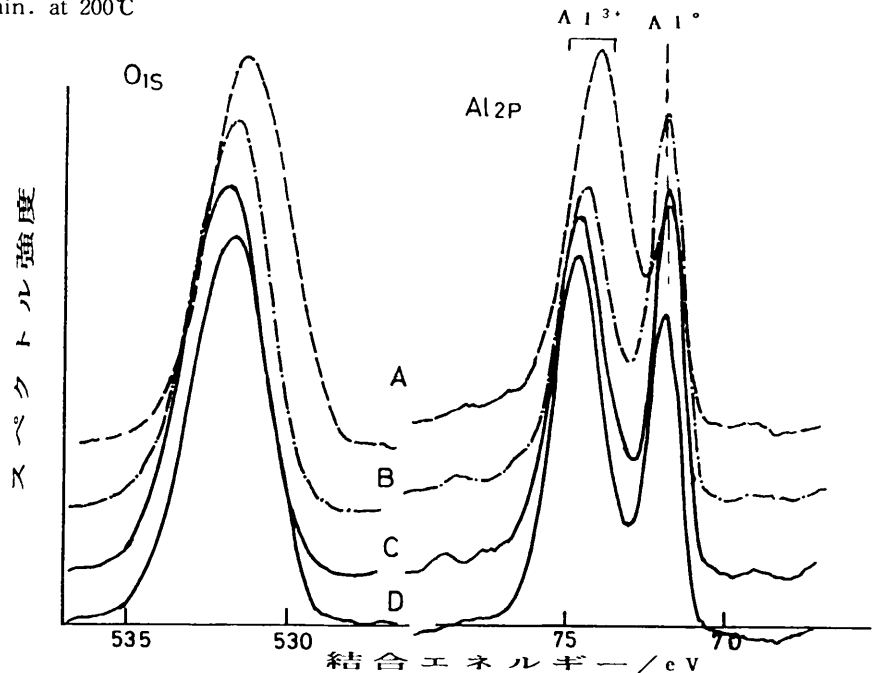


図6 処理プロセスの進行に伴うXPSスペクトルの変化
A: エッチング+水洗30秒
B: エッチング+酸浸漬+水洗30秒
C: エッチング+酸浸漬+活性化30秒+水洗30秒
D: エッチング+酸浸漬+活性化10分+水洗30秒
Changes in XPS spectra of O1s and Al2p on Al alloy surface with proceeding the pretreatment process.
A: etching + water rinse (30sec)
B: etching + acid dipping + water rinse (30sec)
C: etching + acid dipping + K₄P₂O₇ activation (30sec) + water rinse (30sec)
D: etching + acid dipping + K₄P₂O₇ activation (0.5min.) + water rinse (30sec)

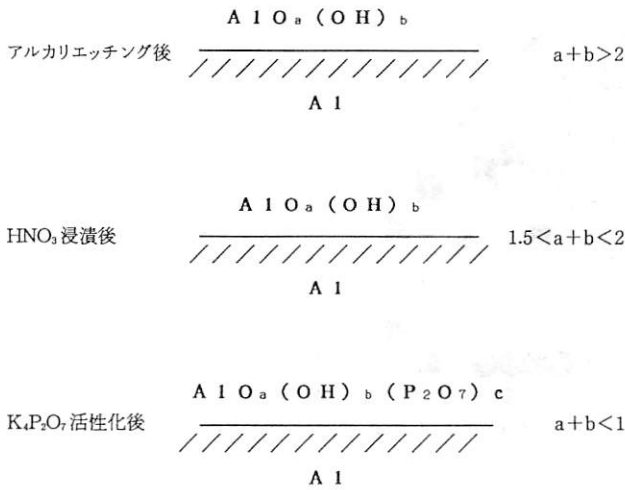


図7 処理プロセスの進行に伴うAl表面状態の変化
 上段；エッチング後，中段；酸浸漬後，下段；活性化後
 Schemes for the Al alloy surface changed with proceeding the pretreatment process.
 Top; after etching, Middle; after acid dipping, Bottom; after K₄P₂O₇ activation

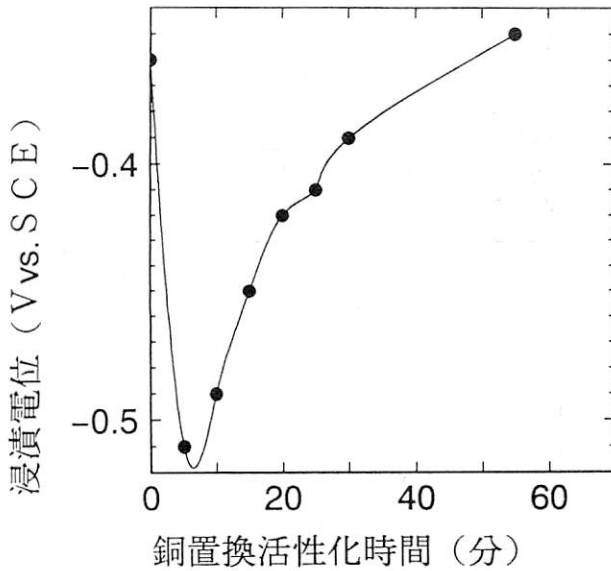


図8 銅置換活性化電位の経時変化

Change in immersion potential of Al alloy immersed in copper pyrophosphate bath with activation time

ためある一定時間後シフト方向が反転し銅の自然電位に近づく。この経時変化は酸浸漬の有無，その組成によっても若干の影響を受け，特にフッ化物が含まれるとき最も卑な電位を示した。

図6に各処理工程終了後のA1050材表面のESCAスペクトルを示す。酸浸漬処理後及びピロリン酸カルウム水溶液浸漬処理後ではAlイオンに起因するピークが減少し，一方，Al金属によるピークが増大することより，酸化物あるいは水酸化物が除去されて活性な状態が得られると推定された。

図7にO，Alイオン，およびPのESCAスペクトル強度から推定した各処理工程後のAl表面上の化合物の状態を模式的に示す。Oは-O-，-OHとしてAl(イオン)

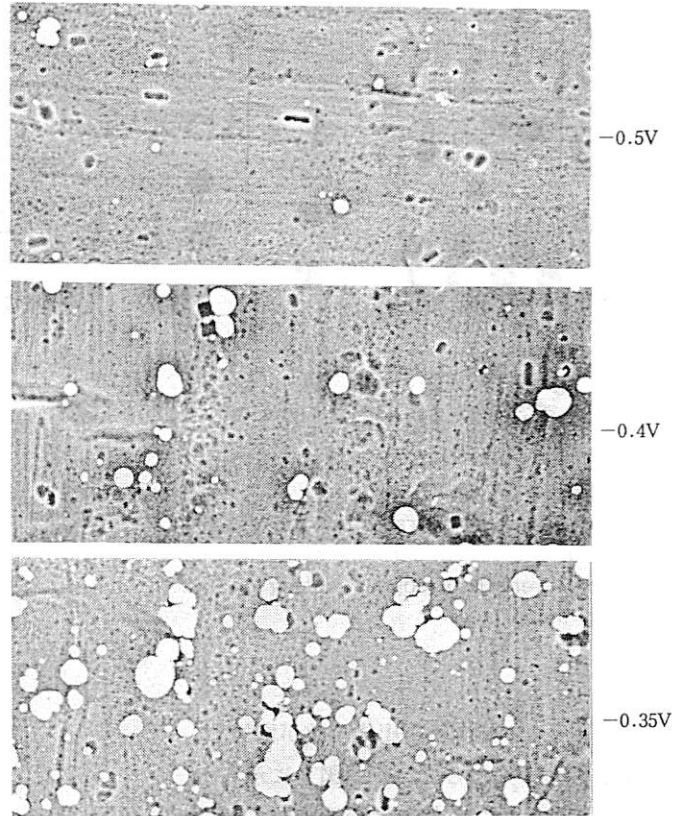


図9 ピロリン酸銅めっき液中の銅置換活性化によるA1050表面の変化
 (白い粒子；置換析出した銅) 水洗；3分間
 SEM images of the Al alloy surface with Cu particles deposited at various immersion potential in copper pyrophosphate bath

表2 ピロリン酸銅めっき液におけるアルミニウムの銅置換活性化電位と銅被覆率
 Coverage with copper particles at various immersion potentials in copper pyrophosphate bath

水洗条件 \ 電位(SCE)	-0.5V	-0.4V	-0.35V
水洗 1 分間	5.15%	3.36%	9.75%
水洗 3 分間	0.91%	3.44%	14.68%

と水和酸化物を形成しており，活性化処理後ではこの量が減少し，主にピロリン酸Alが表面に存在すると推定された。

これよりめっきの密着力はAl表面の水和酸化物の量と密接に関係することがうかがわれる。

(3) 密着力の発生原因の検討

(A) 銅置換活性化電位と銅被覆率

銅めっき浴中でのA1050材の浸漬電位の経時変化を図8に示す。この浴条件では浸漬時間約5分間で-0.5Vを示し，20分間，60分間ではそれぞれ-0.40V，-0.35Vになる。

図9に銅置換処理後の表面写真を，表2に画像処理によって求めた各浸漬電位での銅被覆率を示す。浸漬電位

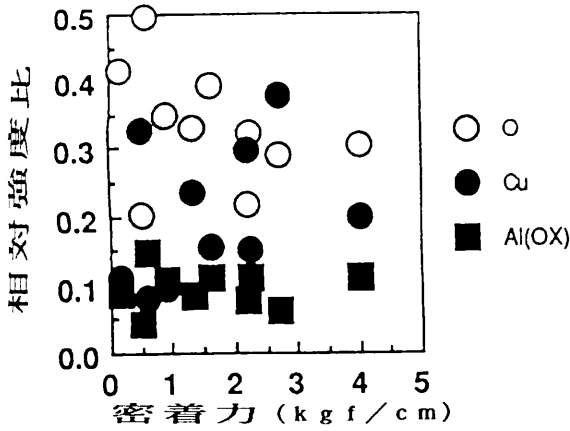


図10 剥離した銅めっき面における元素の相対比と密着力との関係

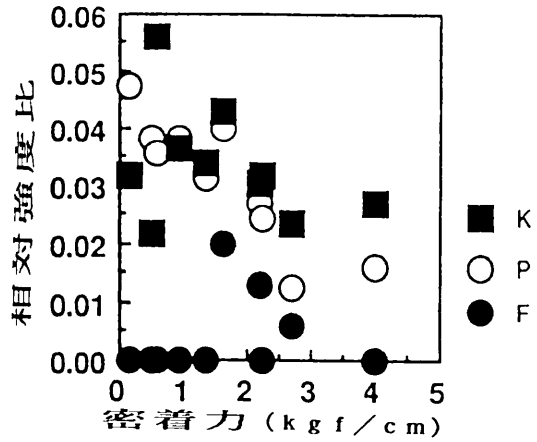
Changes in intensity ratio for the elements on peeled copper foil with the adhesion strength of copper plating on Al alloy substrate

の上昇とともに銅置換析出物の数が増加し、被覆率も大きくなっている。図3に示したようにこのめっき条件では浸漬時間約20分間で、すなわち-0.4V付近で最大の密着力が得られているが、その場合の銅被覆率は3.5%程度できわめて低い。また、浸漬時間が長くなるとめっきの密着力は逆に低下しており、置換析出した銅の被覆率と密着力の間には関係がないと考えられる。

(B) めっき層・素材界面の化学状態

銅めっきの剥離面では、主に銅、酸素、Alが検出され、その他に、微量のカリウム、リン、フッ素も検出された。図10に、銅めっき剥離面のESCAスペクトルから計算で求めた各元素の相対量と密着力の関係を示す。CuおよびAlの相対量と密着力の間には、明瞭な相関を見いだせないが、Oの相対量は、密着力が大きくなるほど少なくなる傾向を示した。また微量元素であるK, P, Fは、その相対量が小さいほど密着力は増加した。これらの元素ならびに酸素Oは、前処理工程ならびに活性化工程で素材表面に吸着した化合物に由来し、これらがめっきと素材の界面に多く存在するとめっきの密着力は低下すると推定される。

Cuの化学状態を、Cu $2p_{3/2}$ スペクトルから見いだすことは難しい。そこで、X線によるCuLMMオージェスペクトルを測定しCuの化学状態について検討した。図11に、密着力がそれぞれ2.5~2.9kgf/cm, 0.1~



Cu LMM Auger Spectra

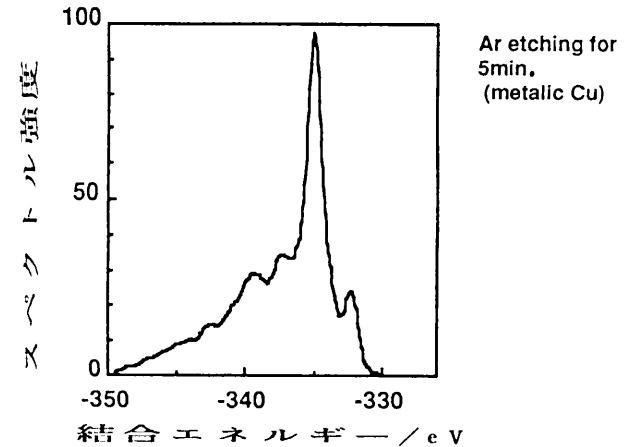
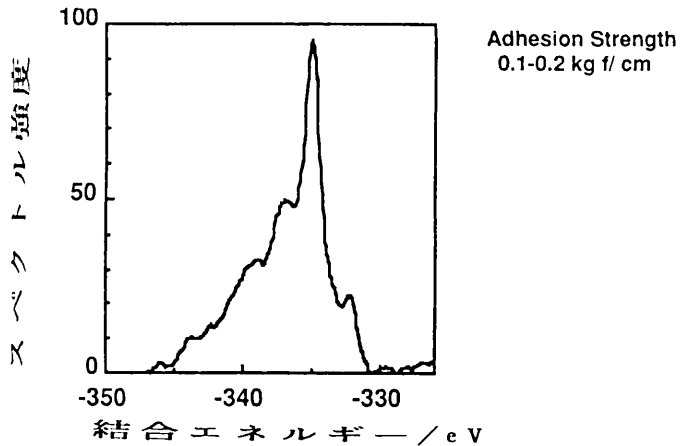
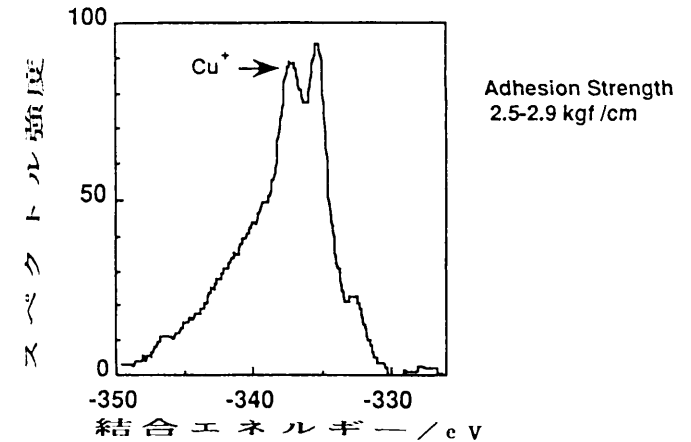


図11 剥離した銅めっき面のCuLMMオージェスペクトル
CuLMM Auger spectra for the peeled copper foil with varying adhesion strength; (top) 2.5~2.9kgf/cm, (middle) 0.1~0.2kgf/cm and (bottom) Cu metal

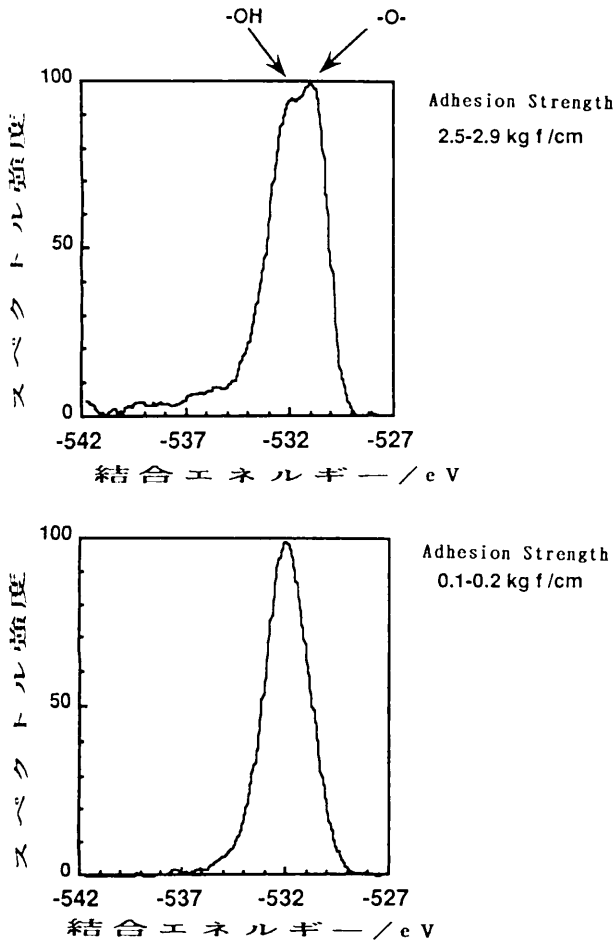


図12 剥離した銅めっき面のO1sスペクトル

O1s spectra for the peeled copper foil with varying adhesion strength; (top) 2.5~2.9kgf/cm, (bottom) 0.1~0.2kgf/cm

0.2kgf/cmであった銅めっきの剥離面のオージェスペクトルを示す。

密着力が小さい場合のスペクトル形は、金属Cuのものと同じであった。しかし、密着力が大きい場合には、337.0eV付近にCu⁺に相当するピークが観察された。

銅めっき剥離面におけるO1sスペクトルの例を図12に示す。密着力が低い場合、ピーク位置は532eV付近にあるが、密着力が大きくなるとその半値幅はわずかに増加することが認められ、531eVのピークが観察される場合もある。酸素の化学状態変化によるケミカルシフトは小さいため、その状態を明確に区別することは困難であるが、532eVのピークは水和酸化物に起因し、531eVのピークは安定な酸化物と考えられる。以上の結果よりCuLMMスペクトルおよびO1sスペクトルから密着力が大きい場合には銅の低級酸化物が素材とめっき層との界面に形成されていると考えられた。そこでさらに銅酸化物の状態を詳細に検討した。CuLMMスペクトルの335eVと337eVのピーク強度比(Cu_{335(M)}/Cu_{337(OX)})と密着力、およびO1sスペクトルのO₅₃₁/O₅₃₂強度比と密着力の関係を

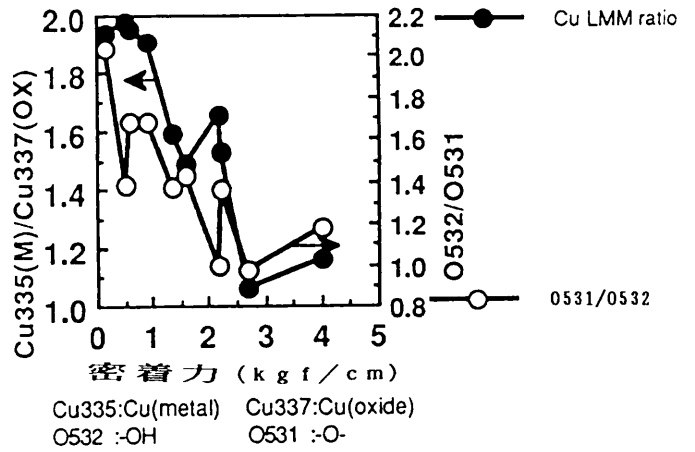


図13 XPSスペクトル強度比Cu335(M)/Cu337(OX), O531/O532と密着力との関係

Changes in intensity ratio of Cu335(M)/Cu337(OX) and O531/O532 with adhesion strength of copper plating on Al1050

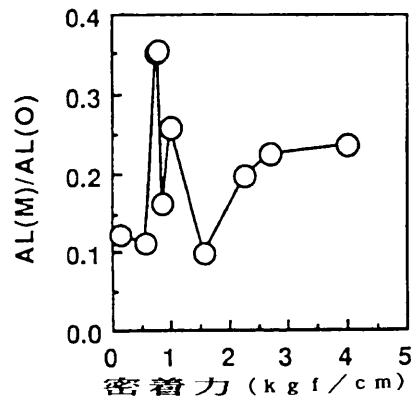


図14 銅めっきを剥離したアルミニウム素地面のXPSスペクトル強度比

Al(M)/Al(O)と密着力の関係

Changes in intensity ratio of Al(M)/Al(O) on Al1050 substrate after peeling-off of copper foil

図13に示す。密着力と各強度比には相関があり、密着力が増加するとその強度比は減少する。すなわち、めっき面と素地の界面にCu⁺酸化物が多く存在する場合に密着力は大きくなる。密着力が大きい場合には、しばしば銅めっきの剥離面が赤黒く変色しており、これはCu⁺酸化物に関係すると考えられる。

銅めっきを剥離したAl素地面では、Al、酸素が主に検出され、リン、カリウム、フッ素、銅が微量元素として検出された。図14にAl素地面における酸化状態Alと金属Alの存在量比と密着力の関係を示す。銅めっきを剥離したAl素地面では、密着力とこれら元素の相対強度比の間には、剥離した銅めっき面の場合ほど明確な関係は見いだせなかった。

4. 結論

AlおよびAl合金素材へのピロリン酸銅浴からの直接銅めっき方法を検討した結果、次のことがわかった。

①銅めっきの密着力は、いずれのAl合金素材でもピロリン酸塩水溶液中での浸漬活性化時間に依存し、いくつかの素材について最適時間を確認した。密着力は、ADC12材で3kgf/cm以上、A1050およびA6063材で2kgf/cm程度の値がえられた。

②Al上の水和酸化物は中性のピロリン酸塩水溶液への浸漬により除去されて活性化し、Alの浸漬電位は-1.30Vvs. SCEまでシフトした。

③銅めっきとAl素材界面に低原子価の銅酸化物が形成され、リン、カリウム、フッ素の不純物元素が存在しないかあるいはその量が少ない場合に大きな密着力が得られることがわかった。

謝 辞

本研究は大阪府立産業技術総合研究所の1991年度産学官共同研究として行われ、大阪府立大学工学部福本幸男先生、小見 崇先生ならびにめっき加工およびアルミニウム加工関連企業の多大な協力を得た。末尾ながらここに深甚なる謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 全国鍍金工業組合連合会編活路開拓調査指導事業報告書, 東京, 全国鍍金工業組合連合会, 1985
- 2) F. J. Monteriro and D. H. Ross, Trans. Inst. Metal Finishing, 62(3), 98(1984)
- 3) 岡村, めっき技術, 3(1), 11(1990)
- 4) G. O. Mallory, Plating and Surface Finishing, 72(6), 86(1985)
- 5) 横井昌幸, 城間成信, 薦田俊策, 波多野泰弘, 森河務, 中村 衛, 特公 平3-33797
- 6) 横井昌幸, 森河 務, 城間成信, 表面技術協会第81回大会講演要旨集, 東京, 1990-3, 1990, p.185
- 7) 田口玄一, 実験計画法(上), 東京, 丸善, 1976
- 8) JISH8504「めっきの密着性試験方法」, 日本規格協会1990