

# ステンレス基材上へのダイレクト高被覆極薄貴金属 無電解めっきを可能とする特殊表面改質技術\*

鶴田知之\*<sup>1</sup>・迎展彰\*<sup>2</sup>・吉田隆広\*<sup>3</sup>・嶋田和正\*<sup>4</sup>

Specific Surface Pretreatment Technology for Direct Electroless Precious Metals Plating  
on Stainless Steel Substrates with High Coverage and Ultrathinness

Tomoyuki TSURUDA, Nobuaki MUKAI, Takahiro YOSHIDA, Kazumasa SHIMATA

**Synopsis** : Various internal materials have been used as components of Polymer Electrolyte Fuel Cell because of having high electrical conductivity and high corrosion resistance. For example, a stainless steel substrate as a separator, on which a precious metal such as Au and Pd is coated, are well-known. When Au is plated on such a stainless steel substrate, an underlying Ni plating layer is usually formed on the surface in order to improve adhesion between the Au layer and the substrate. Under corrosive environment, however, when pinholes on the Au layer occur frequently, the Ni dissolves from the base Ni plating layer and the Au layer might be peeled off finally. Furthermore a large amount of metal dissolves from the stainless steel base material by galvanic corrosion. Generally the increment in Au layer thickness is effective for preventing pinholes. However in cost performance, it is unreasonable for the Au layer thickness to be thinner than that in present state.

By adjusting the thickness of oxide film on the stainless steel surface and by special modification treatment without using original underlying Ni plating process, Toyo Kohan has developed a thin precious metal plated stainless steel with good coverage and adhesion, which is excellent in corrosion resistance and conductivity. In this paper, we discuss the performance of this plating material and the deposition mechanism of Au plating by analyzing the structure.

**Keywords** : electroless plating ; precious metals ; stainless steel ; pretreatment ; corrosion resistance

## 1. 緒言

Auを中心とした貴金属は耐食性、導電性の観点で優れた性能を有していることから、コネクタ、スイッチ、もしくはプリント配線板などに使用されている。また、2020年の東京オリンピックやエネルギー源の多様化に向けて水素社会の実現が叫ばれており、固体高分子型燃料電池が再び脚光を浴び、ガス会社や自動車会社からこの燃料電池が市販されるような時代に変化してきている。特に固体高分子型燃料電池の内部材料には、高導電性だけでなく高耐酸性も必要であるため、基材にはステンレスを用いることもあり、近年ではチタンも用いられている。高導電性ととも

に高耐食性を確保するためには、基材にカーボンコーティングだけでなく、AuやPt、Pd等の貴金属を成膜することも多いが、Auに関しては、新たな可能性を見出す新しいAuめっき技術として硬質めっきの研究<sup>1)</sup>や、高価なAuの薄膜化の研究<sup>2,3)</sup>も盛んに行われている。一方、基材となるステンレスについても、耐食性を向上させるために合金元素を添加する研究<sup>4)</sup>等が行われている。このようなステンレス表面にAuめっき層が形成されたAu被覆ステンレス材においては、通常、ステンレス表面とAuめっき層の密着性を向上させるため、Auめっき層を形成させる前にステンレス基材上に下地Niめっき層が形成される。この下地Niめっき層上にAuめっき層を形成した際、Auめっき層にピンホールが多く発生すると、腐食環境下においては

\* 「表面技術, Vol.66(2015), 514 - 517」に加筆し掲載

\*1 技術研究所 研究部 電子材料グループ チームリーダー

\*2 技術研究所 研究部 電子材料グループ グループリーダー

\*3 技術研究所 研究部 電子材料グループ

\*4 技術研究所 研究部 電子材料グループ 主事

下地Niめっき層からNiが溶出し、Auめっき層の剥離が発生するだけでなく、ガルバニック腐食により腐食が加速し、ステンレス基材からも多量の金属が溶出する問題がある。一般的にピンホールを低減するためにはAuめっき層を厚膜化させるが、一方では高価なAuの使用量を削減するためにAuの厚みを薄くすることが実用上必要となり、Auめっき層の被覆率が著しく低下することに伴って、前述のようにAuめっき層の密着性が低下するとともに、下地Ni層の溶出およびステンレス基材からの金属が溶出するという不可避的な側面がある。さらに、貴金属をめっき液中でイオンとして保持するためにはシアンが多く用いられているが、このめっき液は毒性が高く、環境への影響が大きいという側面もある。

本研究は、これらの実状に鑑みてなされたものであり、下地Niめっき層を形成することなくAuを中心とした貴金属めっき層を薄膜化させた場合においても、被覆率および密着性を向上させることができ、これにより、耐食性かつ導電性に優れ、同時にコスト的にも有利な貴金属めっき被覆ステンレス材を主に固体高分子型燃料電池分野に提供することが目的であり、また、環境調和および作業環境の安全性の観点からノーシアン系浴を用いることを研究指針とした。これらのめっき被覆ステンレス材を提供するためには、ステンレス表面のめっき前処理工程における酸化膜厚みの調整および特殊改質による特異的組成変質がキーテクノロジーであり、本報では、この特異的変質の発現条件、化学構造の解析によるAuめっきの析出機構と本めっき材料の性能について述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 サンプル作製方法

供試材には一般的に高い耐食性を有するSUS316L板(厚み:0.2mm)を用いた。

無電解めっきにおいては、めっき前の表面状態(酸化膜厚み、清浄度など)が重要な因子であり、本実験では、無電解めっきの前処理として酸化膜厚みを調整後、表面改質処理を施し、無電解めっきを行った。

#### 2.1.1 基材表面の前処理

SUS316Lの表面を洗浄後、非酸化性の酸を用いて、濃度、温度、浸漬時間を変化させ、表面のエッチングを行った。その後、酸化性の酸を用いて表面調整を行った。

#### 2.1.2 表面改質処理および無電解めっき

前項の前処理により基材表面の酸化膜厚みを調整後、非酸化性の単独の酸、あるいは混酸、A、B、およびCを用いて、濃度、温度、浸漬時間を変化させ、SUS316Lの表面改質を行った。

各表面改質後、水洗を行い、置換型無電解Auめっき処理を行った。置換型ノーシアン系無電解Auめっき液には奥野製薬工業(株)製フラッシュゴールドNCを用い、めっき温度を70°Cとし、5分間めっきを行った。また、他貴金属のノーシアン系の無電解めっき処理の試みも行い、Pdめっき液には奥野製薬工業(株)製パラトップを用い、めっき温度を60°Cとし、40秒間めっきを行った。Ptめっき液には日本高純度化学(株)製IM-Ptを用い、めっき温度を55°Cとし、3分間めっきを行った。

## 2.2 各種評価方法

### 2.2.1 無電解貴金属めっきのめっき性確認

各貴金属の析出有無の評価は蛍光X線分析装置(株)リガク製 ZSX-100e)により行い、析出金属が検出された場合を○、検出されなかった場合を×とした。

また、密着性の評価は、粘着テープ(ニチバン(株)製 ナイスタック強力タイプ)をめっき表面に貼り付け、テープを剥離させ、テープへのめっき膜残りを観察することにより行い、剥離が無かった場合を○、一部剥離した場合を△、全面剥離した場合を×、めっき膜が形成されず評価不能であった場合をN.D.(No Data)とした。めっき厚みの評価は、めっき材を4cm<sup>2</sup>に切り出し、めっき皮膜を王水6mlに溶解させた後、純水を加えて100mlに調整した溶液中の貴金属量をICP-AES(株)島津製作所製 ICPE-9000)で測定し、その質量をめっき厚みに換算した。めっき被覆率の評価は、めっき表面を走査型電子顕微鏡SEM(株)日立ハイテクノロジー製 S-4800)にて観察し、SEM写真を明度閾値で2元化することで画像処理した後、めっき層が形成された面積の割合を測定することにより行った。

### 2.2.2 めっき材の性能評価

#### (1) 耐食性

Auめっき層が形成されためっき材について、縦35mm、横20mmの面積が露出するようにポリイミドテープでマスクングし、pH=1.0、温度90°Cの硫酸水溶液に100時間浸漬した後、めっき材を取り出し、硫酸水溶液中に溶出した金属イオン(Fe, Cr, Mo, Ni)の質量濃度(g/L)をICP-AES(株)島津製作所製 ICPE-9000)で測定することにより耐食性評価を行った。なお、比較には、めっきを行っていない無垢のSUS316Lを用いた。

#### (2) 導電性

Auめっき層が形成されためっき材について、接触抵抗の測定を行った。接触抵抗の測定は、固体高分子型燃料電池で一般的に行われている測定方法とした。まず、めっき材を縦20mm×横20mmにカットし、めっき材の表面および裏面にカーボクロス(東レ(株)製 TGP-H-090)を介して銅製の電極をサンドイッチし固定した。次いで、銅電極に一定の荷重を加えながら、抵抗計(日置電機(株)製 ミリ

オームハイテスタハイテスタ3504)を用いて、めっき材をサンドイッチした上下のカーボンクロス間の抵抗を測定した。なお、比較には、めっきを行っていない無垢のSUS316Lを用いた。

### 2.2.3 SUS316L基材の表面状態の解析

前処理あるいは表面改質処理前後におけるSUS316L表面の表面状態を、組成変化に対して走査型オージェ電子分光分析装置(日本電子(株)製 JAMP-9500F)、化学結合変化に対してX線光電子分光装置(アルバックファイ(株)製 Versa Probe II)、断面変化に対して透過型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ製 HF-2700)、化学構造変化に対して透過型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ製 HF-2000)を用いて解析した。また、表面の酸化膜の厚みは、走査型オージェ電子分光分析装置を用いて各種元素の分布状態を深さ方向に分析し、表面から酸素の強度が下点で一定になる部分とした。

## 3. 実験結果

### 3.1 前処理による酸化膜厚み調整

前処理前のSUS316Lの表面状態をFig.1に示す。酸化膜厚みは、同一基材表面においても分析点によって4nmから20nm程度であり、不均一であった。無電解めっきにおいては、表面状態がめっき密着性、被覆性に大きく影響することから、この状態では均一なめっきを行うことが困難であると推測される。

そこで、前処理により酸化膜厚みの調整を行った。Fig.2に各処理工程後の酸化膜厚みを示す。酸化膜厚みの異なるSUS316Lを非酸化性の酸によるエッチング処理により各表面の酸化膜は大幅に除去できたことを確認した。確認された酸化膜は、サンプル作製後の大気中での酸化によるものであると考える。なお、その他の酸化性の酸あるいは混酸においても、濃度、温度、浸漬時間を調整することで同様の効果を確認している。さらに、このような表面状

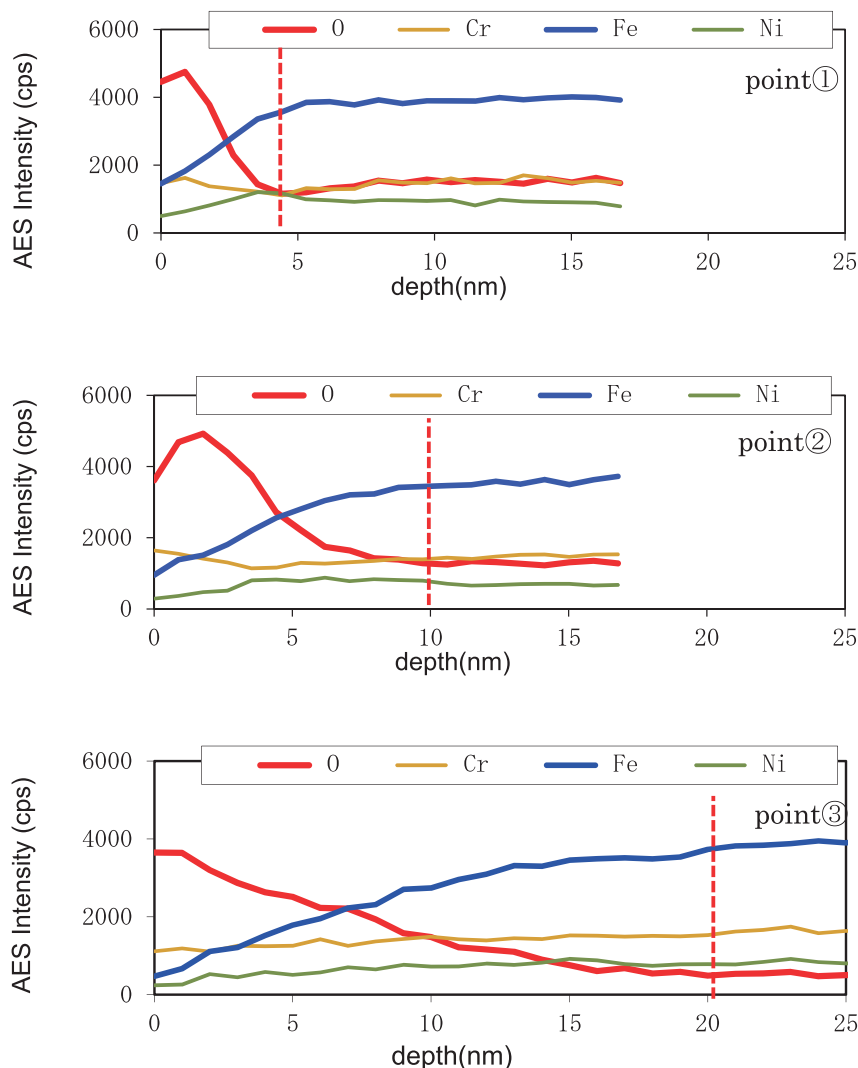


Fig.1 Oxidation film thickness of the stainless steel surface

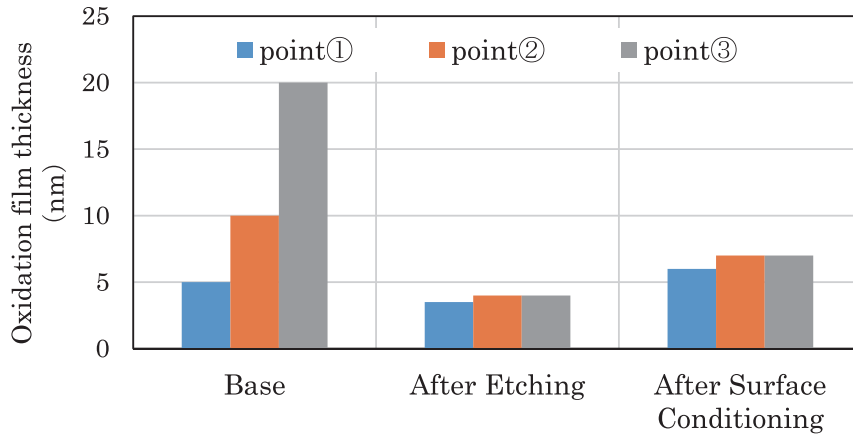


Fig.2 Oxidation film thickness of the stainless steel surface after the preprocessing

態を有するSUS316Lを酸化性の酸による表面調整処理を行うことによって各表面の酸化膜厚みが薄く均一に形成できることが分かった。なお、薄い酸化膜を形成しない表面では、後に示す表面改質処理による効果が得られない場合があった。

### 3.2 表面改質とめっき性および密着性の関係

Table 1に表面改質条件とめっき性および密着性の調査結果を示す。酸BおよびCで表面改質を行った場合は、いずれの条件下においても、めっきが全く進行しなかった。一方、酸Aで表面改質を行った場合において、特定の条件下では、めっき性も良好、かつ密着性も良好なAuめっき膜が得られることがわかった。この酸Aの、濃度、温度、浸漬時間の相関を取ると、濃度をx [体積%] (ただし、 $20 \leq x \leq 25$ )、温度をy [°C]、浸漬時間をz [秒]とした場合、前述のようにめっき性、密着性を満たす相関式は、

$$0.6 \times 10^6 \leq x^2 \cdot (y-40)^2 \cdot \sqrt{z} \leq 3.0 \times 10^6 \quad \dots \dots (式1)$$

であることがわかった。すなわち、酸Aにより、この相関式を満たす表面改質を行えば、SUS316L基材上に下地層を挿入せず、ダイレクトにめっき性、密着性が良好なAuめっきが可能となる。また、この相関式を満たす条件下でSUS316L基材表面を改質すれば、他貴金属として無電解Pdめっき、無電解Ptめっきも同様の現象が発現することも見出された。

Fig.3にSUS316L基材上にダイレクトに無電解めっきしたAuめっき膜、Pdめっき膜、およびPtめっき膜の表面のSEM画像を示す。各めっき膜のめっき厚みは、ICP-AESによる分析から、各々3nm、10nm、20nmであった。これらのめっき膜の被覆率を算出すると、極めて薄いめっき膜にも関わらず、Auめっき膜では98.2%、PdおよびPtめっき膜では100%であった。

### 3.3 めっき膜の性能

Fig.4にAuめっき材の性能として、耐食性および接触抵

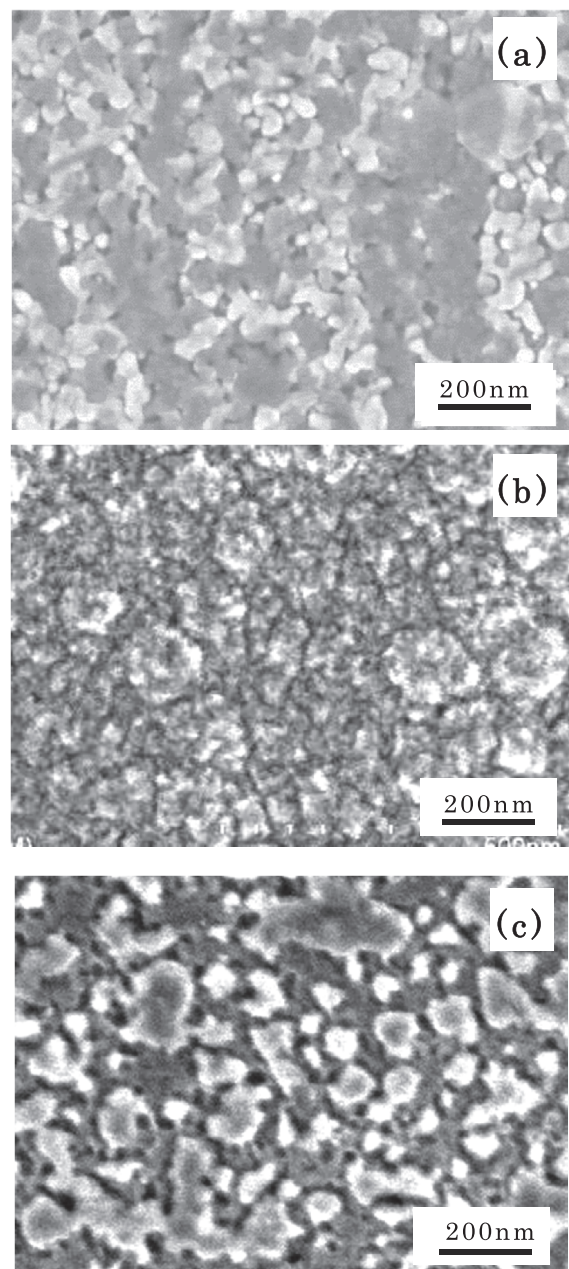


Fig.3 SEM image of Au (a), Pd (b) and Pt (c) plating film surface

Table 1 Surface modification and plating properties (N.D.:No Data)

Kind of acid	Cncentration (vol%)	Temp. (°C)	Immersion time (sec.)	Au plated layer		
				Plating Property	Interfacial Adhesion Property	
A	25	70	5	○	○	
			10	○	○	
			15	○	○	
			20	○	○	
		60	120	○	○	
			50	180	○	○
				300	○	○
	20	70	20	○	○	
			40	○	○	
			60	○	○	
		60	60	○	○	
	25	70	300	○	△	
			25	30	○	×
				60	○	×
	300	○		×		
	10	70	30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
			5	30	×	N.D.
				60	×	N.D.
				300	×	N.D.
B	25	60	10	×	N.D.	
			30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			120	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
	10		30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
	5		30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
C	10	70	30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
No treatment				×	N.D.	

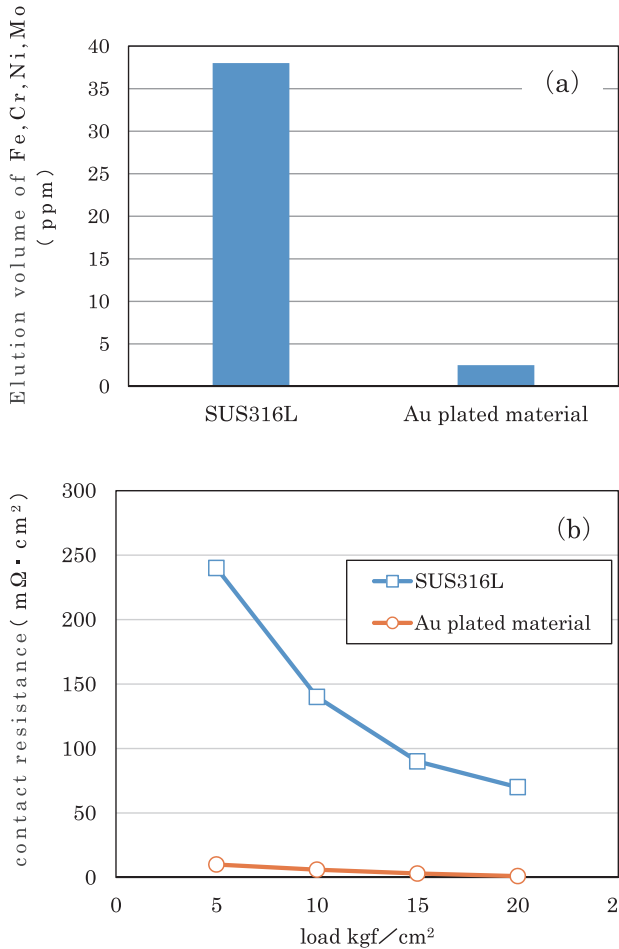


Fig.4 Corrosion resistance (a) and contact resistance (b) of Au plated material

抗を示す。耐食性については、無垢のSUS316L基材がFe, Cr, Mo, Niの総溶出量が38ppmであるのに対して、Auめっき材ではピンホール起因のガルバニック腐食が進行することが無く、総溶出量は3ppmであり、無垢のSUS316Lよりも高耐食性となることがわかった。また、固体高分子型燃料電池の内部材料において重要な性能である接触抵抗についても、荷重によらず、SUS316L基材よりも著しく低いことがわかった。これらの結果は被覆率が如何に高いかを裏付ける結果とも言える。

### 3.4 SUS316Lの表面状態の解析

Fig.5にSUS316L表面の改質後表面のAESにより検出されたCr/O強度比およびCr/Fe強度比をプロットした結果を示す。Table 1に示しためっき性および密着性が良好となる条件と各強度比を照合すると、Cr/O=0.05 ~ 0.20, Cr/Fe=0.50 ~ 0.80となる表面組成の場合においてのみ、めっき性および密着性が良好なめっきが可能となることがわかった。さらに、Fig.6に(式1)を満たす酸Aの濃度25体積%, 温度70°C, 浸漬時間10秒と(式1)を満たさない浸漬時間60秒および表面改質無しのSUS316L基材表面のFe 2p軌道, Ni 2p軌道, およびCr 2p軌道のXPSによる化学

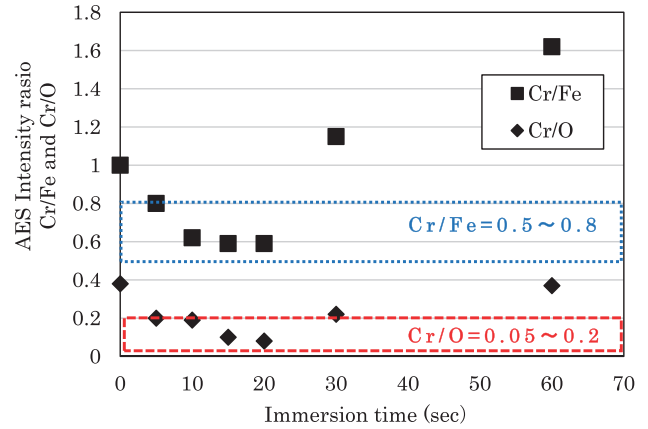


Fig.5 AES intensity ratio of Cu / Fe and Cu / O according to pickling immersion time

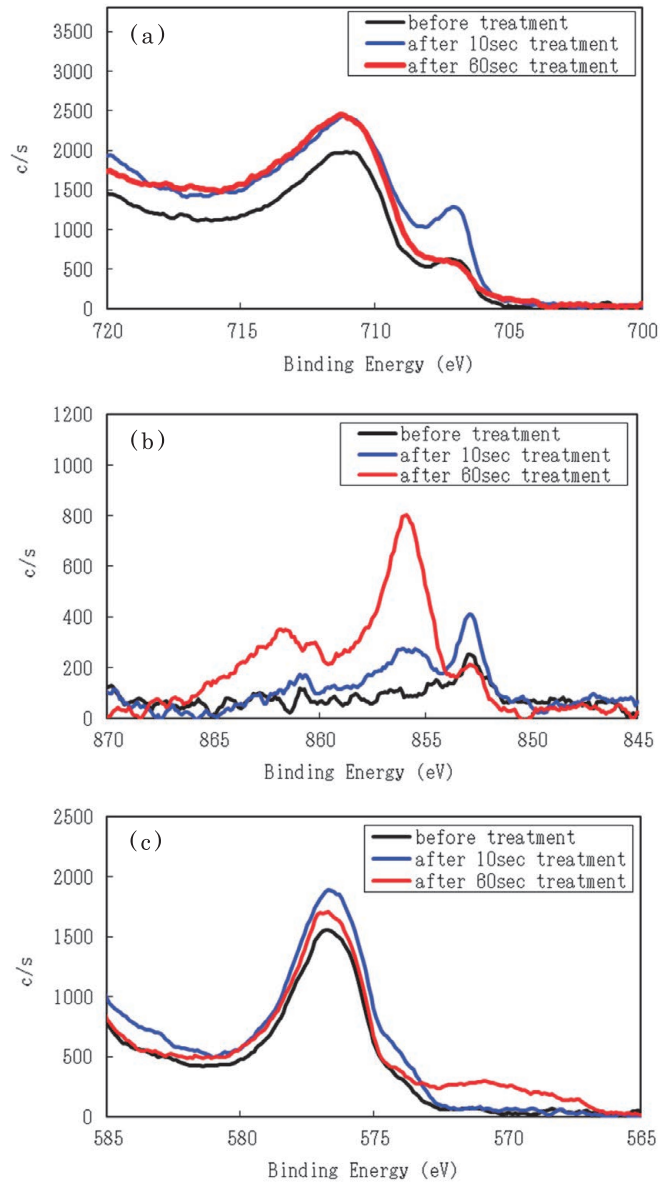


Fig.6 XPS peak shift of Fe 2p (a), Ni 2p (b) and Cr 2p (c) by pickling treatment time

結合変化を示す。(式1)を満たす表面には、Fe 2p軌道において707eV付近にFe (metal) ピークが強く発現しており、なおかつ、Ni 2p軌道において853eV付近にNi (metal) ピークが強く発現した。一方、浸漬時間60秒および表面改質無しの表面には、このような強いFe (metal)、Ni (metal) のピークは無く、また、浸漬時間60秒に限っては、857eV付近にNiの酸化物形成を示唆するNi-Oのピークが顕著に発現した。また、Fig.7に(式1)を満たす酸Aの濃度25体積%、温度70°C、浸漬時間10秒と(式1)を満たさない浸漬時間60秒および表面改質無しのSUS316L基材表面の断面TEM写真および電子線回折パターンを示す。未処理のSUS316L表面は平滑であり、Crを主成分とした $MnCr_2O_4$ の酸化膜が存在していた。また、(式1)を満たす浸漬時間10秒後ではXPSの結果と類似し、Feを主成分とした酸化膜に変質し、かつ、表面がやや荒れていることがわかった。一方、浸漬時間60秒後では、これもXPSの結果と類似して、非晶質のNi酸化物あるいは微結晶のNi酸化物に変質するとともに、その層が約100nm程度の蟻の巣状の層となっていることがわかった。なお、Cr 2p軌道

については、大きな変化は確認できなかった。

#### 4. 考察

SUS316L基材表面に、めっき厚が極めて薄いにも関わらず、被覆率が高く、かつ、密着性が良好となるめっきが可能となる成長機構は、後述のように考えられる。(式1)を満たさない表面改質が無い条件下では、SUS316L基材表面の極表層のCr酸化物が不活性なため、めっき反応が起こらない。また、酸Aの(式1)を満たす条件下では、SUS316L基材表面のCr酸化物が一部除去されると同時に、活性な金属結合状態を有するFe基、Ni基が濃化した層が表層に発現することにより、置換めっき反応の駆動力となる下地溶解が容易に進行し、高密度なサイトにて置換めっきが終了する。そのため、結果的に、めっきが容易に進行するとともに、膜厚が極めて薄い領域においても被覆率の高いめっきが可能となると考えられる。一方、(式1)を満たさない表面改質条件下では、SUS316L基材表層が脆弱なNi酸化物を主体とした層を形成しており、蟻の巣状腐

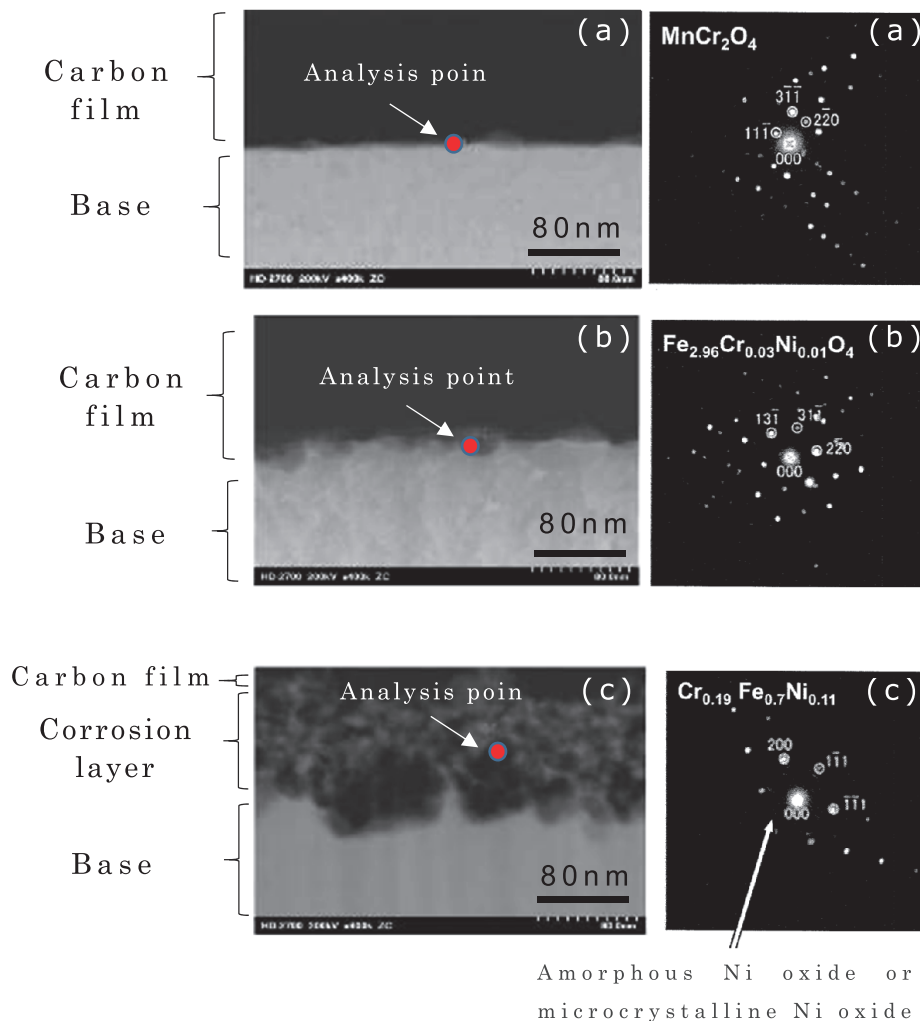


Fig.7 Cross-sectional TEM image and diffraction pattern of the surface layer of SUS316L before treatment (a), after 10 seconds treatment (b) and after 60 seconds treatment (c)

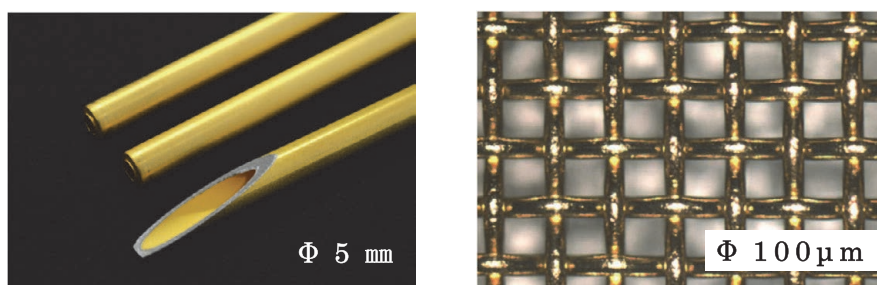


Fig.8 Plating-related confirmation to the materials of various shapes

食を発生させていることからわかるように、めっきは可能であるが、基材表面とNi酸化物層の密着が悪いため、結果的に密着の悪いめっきとなると考えられる。

## 5. 各種形状材料へ展開

本表面改質技術を用いた無電解めっきは細パイプあるいは金網などの複雑形状物品に対しても適用可能であり、またSUS316L以外の素材にも対応可能である。一例として、ステンレス細パイプ（ $\phi 5\text{mm}$  SUS304）およびステンレス金網（ $\phi 100\mu\text{m}$ , 100メッシュ SUS316）へのAuめっきを行った結果をFig.8に示す。ステンレスパイプの内部およびステンレス網の重なり部分まで、被覆されており、密着性も良好であることを確認した。

## 6. 結言

特殊な表面改質により、一般的にダイレクト無電解めっきが困難なSUS316L基材上へのめっきが可能となるが、これは、特定の表面改質条件下でSUS316L基材表面そのものの特異的な変質を適正にコントロールすることにより発現するものと考えられる。従って、極めて薄いめっき厚におい

ても高被覆率を有する貴金属無電解めっきには、この前処理としての特殊な表面改質が必須であることがわかった。従って、このような表面改質技術の適用により、SUS316L基材に高価な貴金属を最小限の使用量で薄めっきをすることができ、低接触抵抗化や高耐食性をも付与できるめっき材料を提供できると考える。更に本報での特殊表面改質を深化させた表面処理により、一般的にSUS316Lよりも更に高耐食性を有する純チタンよりも高耐食性を有するめっき材料が得られるようになってきているため、表面の変質に拘った本表面処理技術の今後の様々な分野への用途展開が期待できる。

### 引用文献

- 1) 岩田良太, 千田一敬: THE CHEMICAL TIMES, 212-2 (2009), 13.
- 2) 中村俊博, 山本貴代, 永山富男, 縄舟秀美: 京都市産業技術研究所 研究報告, No.2 (2012).
- 3) 加藤勝: THE CHEMICAL TIMES, 189-3 (2003), 10.
- 4) 梶村治彦: Journal of Society of Materials Science, Japan, 9 (2011), 862.