

パルス電解法による銅めっきとニッケルめっき

羽 木 秀 樹*

Copper and Nickel Electroplatings by Pulse-Electrolysis Technique

Hideki HAGI

Because pulse-electrolysis permits electroplating on the condition of higher overvoltage than direct-electrolysis, it may cause the refinement of grain size and the increase in smoothness of the electroplated surface. In the present work, the pulse-electroplating technique was employed in copper and nickel platings to develop their functional properties. The technique was found to increase throwing power, residual stress in electroplating films, and soldering quality.

1. 緒 言

耐食性や耐摩耗性の向上，装飾性のために電気めっき，溶解めっき，真空蒸着，イオンプレーティングなどの各種の表面処理が行われている⁽¹⁾．特に電気めっきは，装置が簡単であること，良好な表面状態が容易に得られることなどの特徴を持つので，工業的に最も多く行われている．銅めっきは電子部品用として，ニッケルめっきは各種めっき処理の前処理としてそれぞれ工業的に行われているめっきである⁽²⁾．

パルス電解はon-timeすなわちめっき電流の通電時に形成された拡散層がoff-timeすなわち電流遮断時に回復することから，直流電解に比較して高過電圧のめっきが可能であり，(1)電析物の結晶粒の微細化と表面の平滑化ができること，(2)空洞や割れの少ないめっき皮膜が得られること，(3)直流電解とは異なる微細構造のめっき皮膜が得られること，(4)水素脆化が防止できることなどの特徴を持つと報告されている^{(3)～(6)}．

そこで本研究では，パルス電解法によって銅めっきとニッケルめっきを行い，その表面状態と電析物の結晶性を調べるとともに，電子回路用部品の表面処理として重要な因子であるはんだ付け性を調べて，より高機能性のめっき処理法の開発を試みた．

2. 実験方法

下地には市販の軟鋼(SS41，厚さ0.5 mm)を用いた．めっき処理は，電解脱脂－水洗－酸洗－水洗－めっき－水洗－乾燥の順序で行った．電解脱脂の条件は，浴組成： 1.78 kmol/m^3 NaOH水溶液，浴温： 353 K ，電流密度： 1 kA/m^2 ，電解時間： 60 s ，対極：白金とした．酸洗の条件は，浴

* 機械工学科

組成： $0.69 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液，浴温：室温，時間：5 s とした．銅めっき浴はいわゆる硫酸銅浴で，その組成は $1.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.59 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1.68 \text{ mol/m}^3 \text{ HCl}$ ，ニッケルめっき浴は $1.55 \text{ kmol/m}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.34 \text{ kmol/m}^3 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.48 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ の浴組成とし，めっき浴の温度は 313 K とした．めっき方法にはパルス電解法と比較のための直流電解法とを用いた．パルス電解では電流値を矩形波的に変化させ，on-time 時間 t_1 ，off-time 時間 t_2 ，通電時のめっき電流密度を変化させてめっきを行った．直流電解によるめっきは， $t_2 = 0$ の場合に相当する．

めっきの際の電流効率は，めっき前後の試料の重量変化から算出した．また，めっき面の平滑性を評価するために，目視観察によって光沢部分の表面積を求め，全表面積に対する光沢部分の割合（光沢度）を算出した．

めっき処理によって発生する皮膜内部の残留応力（ひずみ）を調べるために，板状下地の片面にひずみゲージを貼り付け，その面全体をシリコンゴムシーラントで被覆し，他面のみにめっき処理を施した．応力（ひずみ）の検出を高精度に行うために，試料の板厚は厚さ 0.1 mm と小さくした．動ひずみ測定器の出力を連続的に測定することによって，めっき皮膜の残留応力を評価した．

X線回折によって，めっき皮膜の結晶性と残留応力を調べた．X線回折にはグラフアイト・モノクロメータ付のX線回折装置を使用し，その条件はCuターゲット， 40 kV ， 30 mA とした．

はんだ付け性評価にはメニスコグラフ法を用いた．これは，試料を溶融はんだ浴に浸漬した際のはんだの表面張力に起因した上下方向の力の時間変化を測定し，濡れ性を評価する方法である⁽⁷⁾．はんだ浴には温度 603 K の共晶はんだ浴を，フラックスにはロジンを用いた．銅めっきにおける浸漬時間は 4 s ，ニッケルめっきでは 7 s とし，浸漬深さは 4 mm ，浸漬速度は 8 mm/s とした．

3. 実験結果および考察

3・1 銅めっき

3・1・1 直流電解法による銅めっき処理

めっき電流密度を $0.2 \sim 5 \text{ kA/m}^2$ と変化させて直流電解法で銅めっきした場合の，電流効率の電流密度依存性を図 1 (a) に示す．小さな電流密度での電流効率はほぼ 100% であるが，電流

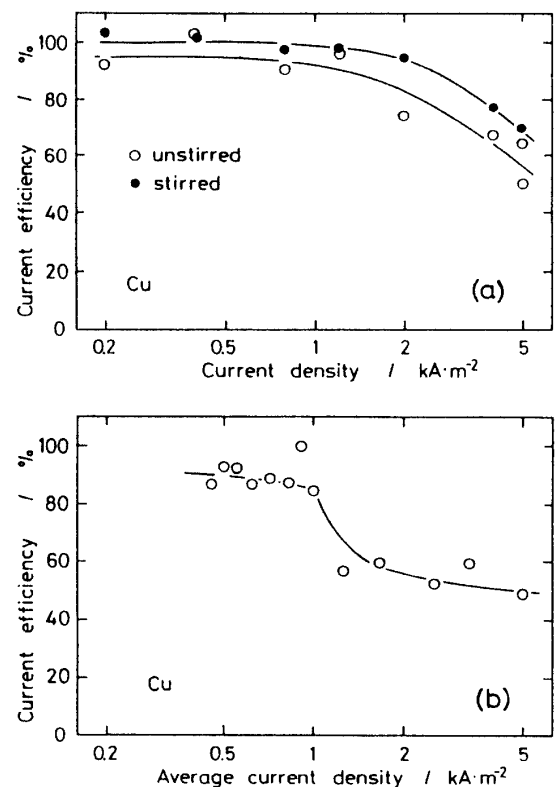


図1 直流電解法(a)とパルス電解法(b)による銅めっき処理での電流効率の電流密度(平均電流密度)依存性

密度が 5 kA/m^2 のように大きくなると、電流効率は減少する。

めっき電流密度を変化させて直流電解法で銅めっきすると、電流密度が $0.25 \sim 1 \text{ kA/m}^2$ で最も光沢のあるめっき面が得られ、それよりも電流密度が大きくても小さくても光沢が減少した。また高電流密度でのめっき表面には、特に試料の端部で光沢のない茶褐色の部分が認められ、付きまわり性が悪くなった。

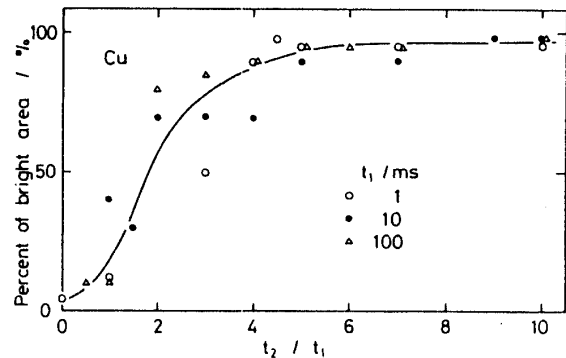


図2 on-time時間 t_1 とoff-time時間 t_2 を変化させてパルス銅めっきした場合の光沢度の変化

3・1・2 パルス電解法による銅めっき処理

直流めっきでは電流効率が100 %よりも小さな値となる 5 kA/m^2 の高電流密度で、off-time の時間 t_2 を変化させてパルスめっきを行い、電流効率の変化を調べた。通電時の電流密度と $t_1 / (t_1 + t_2)$ の積は平均電流密度に対応するので、それと電流効率の関係を図1(b)に示す。 t_2 が大きくなり、平均電流密度が小さくなると、電流効率はほぼ100 %となる。

直流電解(図1(a))とパルス電解(図1(b))での電流効率を比較すると、直流電解の場合の方が大きくなる傾向がある。パルス電解におけるoff-time時に拡散層の回復のみが起こるのであれば、それらの曲線は同じになると予想されるので、その相違はoff-timeの際に拡散層の回復だけでなく、例えば電析皮膜の再溶解などが起こっていることを示す。さらに電流効率の点からすれば、パルス電解法による銅めっき処理は有効な方法ではないことがわかる。

直流めっきでは光沢面がほとんど得られない 5 kA/m^2 でパルス銅めっきを行い、全面が光沢となるめっき条件を得ることを試みた。試料表面の目視観察から、全表面積に対する光沢部分の面積割合(光沢度)を算出した。図2に示すように、 5 kA/m^2 の直流電解ではほとんど光沢面は得られないが、パルス電解では t_2 の値を適当に選択して、平均電流密度を適当に小さくすればほぼ全面が光沢になる。

3・1・3 銅めっき浴の攪拌の影響

めっき電流効率に対するめっき浴の攪拌の影響を調べた。図1に示すように、めっき方法(直流電解、パルス電解)にかかわらず、めっき浴の攪拌によって電流効率は上昇する。まためっき浴の攪拌によって、大きなめっき電流密度での光沢度の低下が抑制される傾向にあった。

電解液の攪拌、対流によって電極表面への金属イオンの供給が促進されるので、濃度分極が小さくなり、拡散層の幅が減少するために、電流効率と光沢度が上昇するものと思われる。

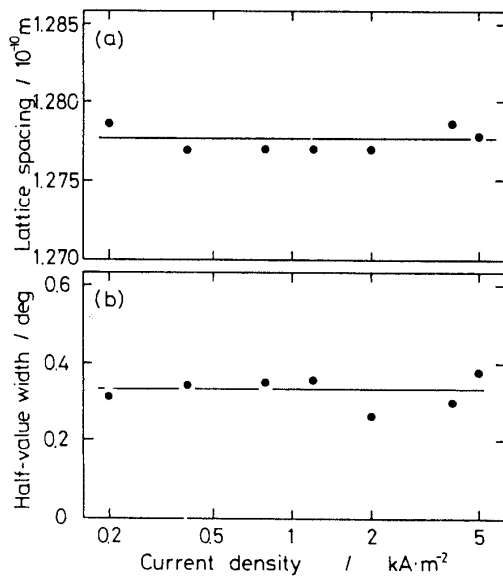


図3 異なる電流密度で作製した直流銅めっき試料で測定されたCu(220)の面間隔(a)とCu(220)回折ピークの半価幅(b)

下地のFeとめっき皮膜のCuのX線回折ピークが認められた。つまりCuは金属として析出し、完全に結晶化していることがわかる。このX線回折図形を解析して回折ピークの指数付けを行った。Cu(220)X線回折ピーク的位置(回折角)からCu(220)面の格子面間隔を算出した。直流電解法で銅めっきした場合の、めっき電流密度と格子面間隔(d)との関係を図3(a)に示す。めっき電流密度にかかわらずほぼ $d=1.278\times 10^{-10}\text{m}$ であり、電流密度による皮膜中の残留応力の変化は本実験のX線回折実験では認められない。また、 t_2 を変化させてパルスめっき(5 kA/m^2)した場合にも格子面間隔の変化は検出できなかった。

図3(b)は、直流銅めっき試料におけるCu(220)X線回折ピークの半価幅のめっき電流密度依存性を示す。電流密度にかかわらずほぼ同じ半価幅となる。このことは、めっき皮膜中の転位密度と結晶粒径はめっき電流密度に依存しないことを示唆する⁽⁸⁾。

3・1・5 銅めっき皮膜中の残留応力

種々の電解条件で銅めっきした場合に測定されたひずみと電気量の関係を図4に示す。めっき処理に伴うひずみ(応力)の発生を本実験の方法で検出できることと、電解(めっき)条件によってひずみが複雑に変化することがわかる。ここで 5 kA/m^2 の電流密度の場合には、電流効率が100%よりかなり小さくなるので、図中に示す他の条件での測定結果と直接比較できないことに注意を要する。

めっき処理に伴って発生する応力の測定方法には、X線回折図形の解析、スパイラル型電着応力測定器、ストリップ型電着応力測定器などによるものがあるが、前述のように、X線回折図形の解析は比較的实验誤差が大きく、測定精度がよくない。それに比較して本実験でのひずみゲージによるものでは、連続的に高精度測定できことがわかる。

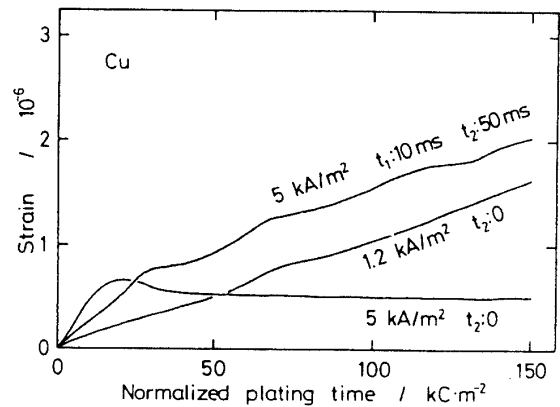


図4 銅めっきに伴う応力(ひずみ)の発生

3・1・4 銅めっき試料のX線回折

直流めっき試料とパルスめっき(通電時の電流密度 5 kA/m^2)試料のX線回折図形には、

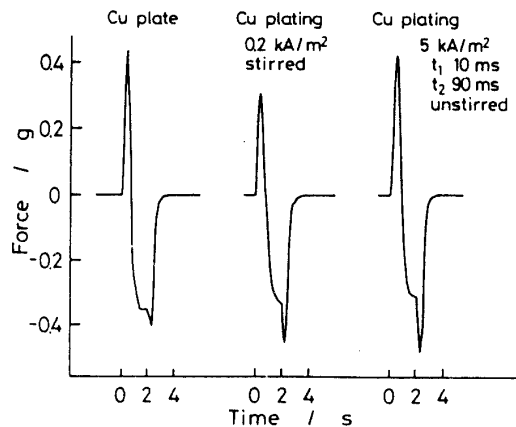


図5 市販の銅板と銅めっき試料におけるメニスコグラフ試験結果の一例

3・1・6 銅めっき試料のはんだ付け性

メニスコグラフ法によるはんだ付け性評価試験では，試料が下降してはんだ浴と接触すると，初期にははんだ浴の表面張力による上方向の力が試料に作用する．その後，はんだによって試料表面が濡れると力は小さくなって，濡れが平衡に達すると力は一定となる．試料をはんだ浴から引き上げる場合には，はんだによる濡れで下方向の力が作用する．このような力 F の変化曲線における初期のピークの高さ F_a と，濡れが平衡に達した際の力 F_b を測定した．

市販の純銅板と銅めっき試料で測定された曲線の一例を図5に示す．このような曲線から求められた直流銅めっき試料における F_a と F_b のめっき電流密度依存性を図6(a)に示す．めっき電流密度が大きくなると，これらの値も大きくなる傾向にある．めっき浴の攪拌の効果に注目すると，攪拌によってこれらの値は小さくなる．つまり，めっき電流密度が小さいほど，まためっき浴の攪拌によってはんだ付け性は向上する．

off-time時間 t_2 を変化させてパルスめっきした場合に得られた F_a と F_b の値を図6(b)に示す．off-time時間 t_2 によってこれらの値は複雑に変化する．直流めっきの場合と同様に，めっき浴の攪拌によって F_a と F_b の値は小さくなり，はんだ付け性は向上する．

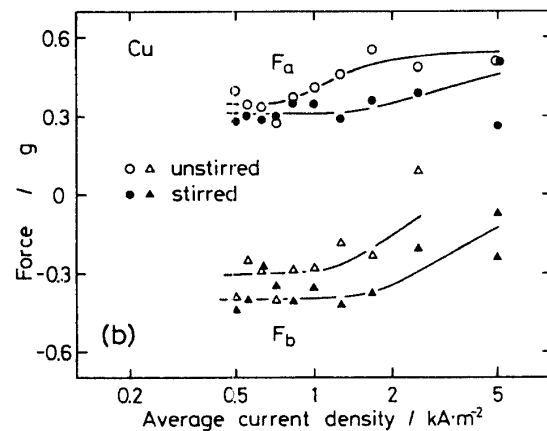
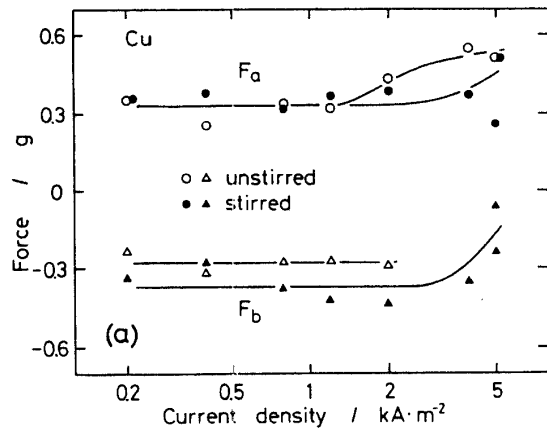


図6 直流銅めっき皮膜(a)とパルス銅めっき皮膜(b)のはんだ付け性とめっき浴の攪拌の影響

3・2 ニッケルめっき

3・2・1 直流電解法によるニッケルめっき処理

めっき電流密度を $0.2 \sim 5 \text{ kA/m}^2$ と変化させて、直流電解法でニッケルめっきした場合の電流効率の電流密度依存性を図7(a)に示す。電流密度の増大とともに電流効率は減少する傾向にあるが、100 %に近い値である。

直流ニッケルめっき試料の表面は、 $0.3 \sim 3 \text{ kA/m}^2$ で最も光沢のあるめっき面が得られるが、めっき電流密度がそれよりも大きくても、あるいは小さくても光沢が減少した。また、電流密度が大きいめっき表面では、付きまわり性が悪くなった。

3・2・2 パルス電解法によるニッケルめっき処理

off-time時間 t_2 を変化させてパルスめっき(通電時の電流密度 5 kA/m^2)した場合に得られた平均電流密度と電流効率の関係を図7(b)に示す。平均電流密度すなわち t_2 の値にかかわらず電流効率はほぼ100 %である。

直流めっきでは試料の端部が光沢とならないめっき電流密度の 5 kA/m^2 でパルスめっきを行い、付きまわり性の向上を試みた。試料表面の目視観察から光沢度を求めた。図8に示すように、 5 kA/m^2 の直流電解では良好な光沢度は得られないが、 t_2 の値を適当に選択したパルス電解では光沢度ほぼ100 %の光沢度のめっき表面が得られた。つまり、銅めっきの場合と同様に、直流めっきでは光沢とならないような大きな電流密度でも、パルスめっきでは t_2 の値を変えることにより試料全面を光沢面とすることができ、付きまわり性を向上させることができる。

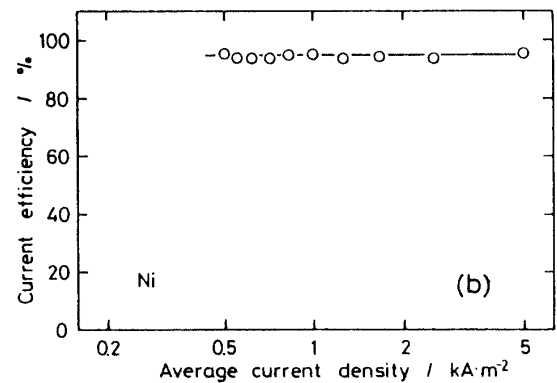
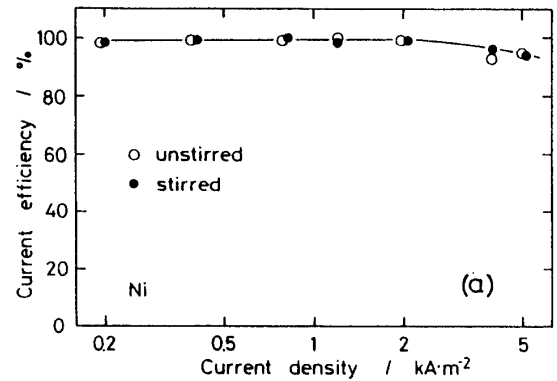


図7 直流電解法(a)とパルス電解法(b)によるニッケルめっき処理での電流効率の電流密度(平均電流密度)依存性

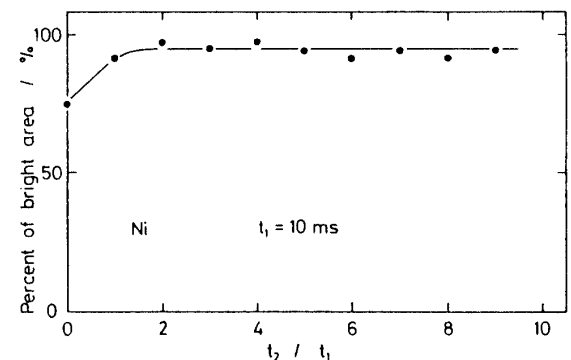


図8 ニッケルめっき試料の光沢度に対するoff-time時間 t_2 の影響

3・2・3 ニッケルめっき浴の攪拌の影響

ニッケルめっきの場合には、 $0.2 \sim 5 \text{ kA/m}^2$ の直流めっき、パルスめっきともに電流効率はほぼ100 %であったが、めっき浴を攪拌しても電流効率はほぼ100 %一定であった。また、無攪拌浴では高電流密度でめっきすると光沢度が低下する場合があったが、銅めっき処理の場合と同様に、めっき浴の攪拌によって光沢度は上昇する傾向にあった。

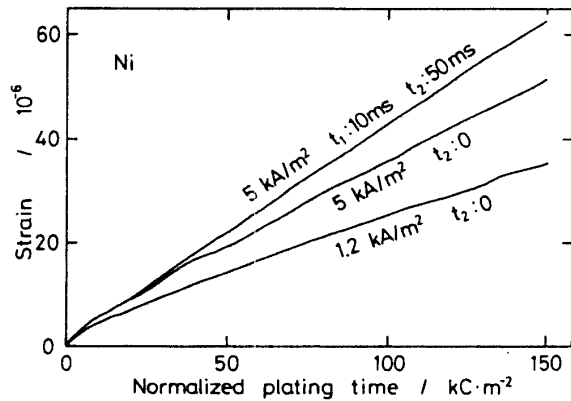


図9 ニッケルめっきに伴う応力(ひずみ)の発生

3・2・4 ニッケルめっき試料のX線回折

直流めっき試料とパルスめっき(通電時の電流密度 5 kA/m^2)試料のX線回折図形を測定した。X線回折図形には下地のFeとNiの回折ピークのみが認められ、Niは金属として析出し、結晶化していることがわかった。

Ni(220)面の格子面間隔とNi(220)X線回折ピークの半価幅は、めっき方法(直流めっきとパルスめっき)とめっき条件(めっき電流密度とoff-time時間 t_2)を変えてもほぼ同じであった。つまり銅めっきの場合と同様に、本実験におけるX線回折図形の解析では、ニッケルめっきに伴う応力の発生を検出できなかった。

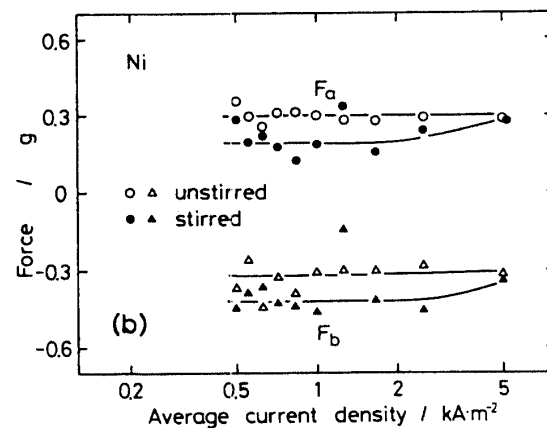
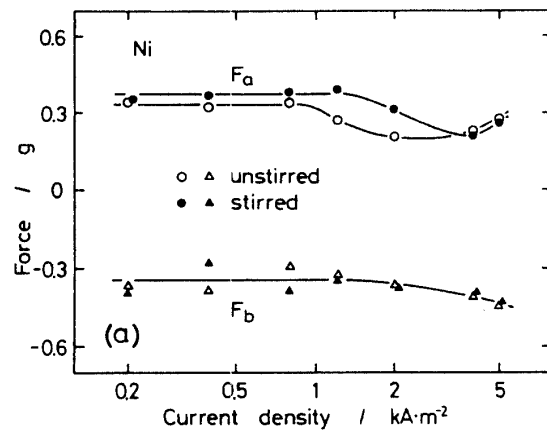


図10 直流ニッケルめっき皮膜(a)とパルスニッケルめっき皮膜(b)のはんだ付け性とめっき浴の攪拌の影響

3・2・5 ニッケルめっき皮膜中の残留応力

前述のように、ひずみゲージと動ひずみ測定器を用いる方法によってめっき処理に伴う応力の発生を高精度に測定できる。図9はいくつかの電解条件でニッケルめっきを行った場合に測定されたひずみの変化を示す。これらのめっき条件では電流効率はほぼ100 %である。めっき電流密度が大きいほど、また直流電解よりもパルス電解の方が大きなひずみの発生が認められる。

3・2・6 ニッケルめっき試料のはんだ付け性

ニッケルめっき試料で測定された F_a と F_b を図10に示す。測定値は大きくばらつくが、小さな電流密度(平均電流密度)でのこれらの値は小さくなる、つまりはんだ付け性が良好になるように見える。

4. 結 論

高機能性の銅めっきおよびニッケルめっき方法の開発を試みるために、パルス電解法と直流電解法によるめっき処理を行い、電流効率の測定、目視による表面観察、X線回折とひずみゲージによるめっき皮膜の残留応力(ひずみ)の測定、メニスコグラフ法によるはんだ付け性の評価を行い、次の結果を得た。

- (1) めっき電流密度の増大とともに電流効率は減少する。
- (2) 直流めっきで電流効率が100 %にならない高電流密度であっても、パルス電解法を用いれば電流効率を大きくすることができる。しかし、同じ平均電流密度で比較すると、パルス電解の方が小さな電流効率となり、電流効率の点ではパルス電解は有効な方法ではない。
- (3) 直流電解法では光沢面が得られないような大きな電流密度であっても、パルス電解法ではoff-time時間を適当に選択することによって光沢面が得られ、付きまわり性を向上できる。
- (4) めっき浴の攪拌は電流効率を上昇させる効果がある。
- (5) めっき皮膜の残留応力をX線回折ピークの解析から求めることは困難であった。それに比較して、ひずみゲージと動ひずみ測定器を用いる方法は簡便で高精度であった。
- (6) 電流密度が大きいほど、また直流電解よりもパルス電解の方が皮膜の残留応力は大きい。
- (7) パルスめっき条件を適当に選択することによって、銅めっき皮膜とニッケルめっき皮膜のはんだ付け性を向上させることができる。

本実験の遂行にあたり、実験に協力された福田英司君に謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) 不二越表面強化研究会：知りたい表面強化，ジャパンマシニスト社，(1988)，p.63.
- (2) 川崎元雄：めっき教本，電気鍍金研究会編，日刊工業新聞社，(1989)，p.63.
- (3) 細川邦典，松永守央：金属表面技術，34(1983)，98.
- (4) 大野 渥，春山志朗：電気化学，52(1984)，445.
- (5) 津留 豊，深川勝義，松永守央，細川邦典：金属表面技術，36(1985)，110.
- (6) 西村一美，菊地邦夫，小田島壽男：表面技術，42(1991)，627.
- (7) 土肥信康，小幡恵吾：電気鍍金研究会編，機能めっき皮膜の物性，日刊工業新聞社，(1986)，p.180.
- (8) カリティ(松村源太郎 訳)：X線回折要論，アグネ，(1974)，p.260，325，435.

(平成5年12月7日受理)