泡沫状電解質を用いた電気めっき法における気泡粒径の効果

山田 喜康^{a,b}, 菅原 友浩^b, 古橋 貴洋^a, 市原 祥次^b, 臼井 博明^{b,*}

^a(株)山田(〒 430-0852 静岡県浜松市中区領家 2-8-12)

^b東京農工大学 大学院工学府(〒 184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)

Effect of Bubble Size in the Electroplating Using Foam of Electrolyte

Yoshiyasu YAMADA^{a,b}, Tomohiro SUGAWARA^b, Takahiro FURUHASHI^a,
Shoji ICHIHARA^b and Hiroaki USUI^{b,*}

^aYamada Co. Ltd.(2-8-12, Ryouke, Naka-ku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 430-0852)

^bInstitute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology(2-24-16, Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588)

Keywords : Electroplating, Foam, Bubble, Grain Size, Hardness

1. 緒 言

電気めっきは工業的に必要不可欠な成膜技術であるが、金属イオンの還元と並行して水が電気分解し、発生した水素気泡によってめっき皮膜中にピンホールが形成される問題がある^{1),2)}。一般的には水素気泡を取り除くため、めっき液を攪拌する、あるいはカソードを揺動するなどの手法が採られる。これに対して筆者らは、従来のめっき液(液体電解質)に替えて泡沫状電解質を用いることによって、水素気泡を効果的に除去し、めっき皮膜中のピンホールを低減できることを示した³⁾。また、めっき皮膜は、結晶粒径の微細化に伴い表面平坦性が改善するとともに、硬度が増大することが知られている⁴⁾。現在の電気めっき法ではパルスめっきなどの手法によって結晶粒径を制御している⁵⁾。本稿では気泡粒径の異なる泡沫状電解質を用いてニッケル皮膜を成膜し、皮膜物性と気泡粒径の関係について実験した結果を報告する。

2. 実 験

図1に本研究で用いためっき装置の概念図を示す。めっき液として280 g/Lの硫酸ニッケル、45 g/Lの塩化ニッケル、40 g/Lのホウ酸、2 mL/Lの光沢剤(奥野製薬工業、アクナLNCF-MU)からなるワット浴を用い、泡沫を発生するために0.1 wt%の硫酸ドデシルナトリウムを加えた。容量2 Lのビーカー(内径125 mm、高さ180 mm)に1.2 Lのめっき液を注ぎ、長さ20 mm、直径16 mm、孔径20 μ mのステンレス製メッシュフィルター(富士フィルター、フジロイ)を通して窒素ガスを0.4 L/minの流速で吹き込み、粗泡沫を形成した。次にめっき液の液面から10 mmの位置に直径100 mmのゴム製回転板を設置し、400 ~ 2000 rpmの速度で回転させた。これによって粗泡沫にせん断力が加わり、微細化した泡沫が回

転板の上部に形成された。得られた泡沫をビデオカメラで観察し、平均気泡粒径を求めた。めっき液の温度は50 $^{\circ}$ Cに保った。

回転板上部に十分な微細化泡沫を形成した後に、回転板の速度を400 rpmに設定して泡沫全体を攪拌しつつ、泡沫中に30 mmの間隔でアノード(Ni板、50 mm $\times$ 50 mm $\times$ 3 mm)及びカソード(真鍮板、20 mm $\times$ 30 mm $\times$ 3 mm)を設置し、電流密度2.0 A/dm²、積算クーロン数360 Cの条件で膜厚約10 μ mのニッケル皮膜を作製した。泡沫との比較のため、上

Fig. 1 Schematic diagram of the electroplating method using foam of electrolyte: (a) nitrogen cylinder, (b) pressure regulator, (c) pressure gauge, (d) needle valve, (e) flow meter, (f) mesh filter, (g) electroplating vessel, (h) overflow vessel, (i) rotating disk, (j) hot plate, (k) liquid electrolyte, (l) coarse foam, (m) fine foam, (n) cathode, (o) anode, (p) motor.

* E-mail : h_usui@cc.tuat.ac.jp

記組成のめっき液をバブリングせずに液体電解質として用い、スターラーで 500 rpm の速度で撹拌しつつ皮膜形成を行った。

得られためっき皮膜の耐腐食性を確認するために、5 wt% 塩化ナトリウム水溶液に 5 分間浸漬し、大気中に 1 時間放置した後に水洗し、光学顕微鏡で単位面積当たりが発生した腐食斑点数を数えた。また得られためっき皮膜に対し、走査電子顕微鏡 (SEM) によって表面形態の観察を行った。次にめっき皮膜の広角 X 線回折測定を行い、(111) 結晶面の回折半値幅からシェラーの式によって 1 次結晶粒径を算出した。硬度は微小押し込み硬さ試験機 (エリオニクス製 ENT-1100a, 測定荷重 1 N) を用い、5 箇所 の押し込み深さの平均値から算出した。押し込み深さから算出した硬度はビッカース硬度と高い相関がある。

3. 結果および考察

界面活性剤を添加しためっき液に窒素ガスをバブリングした場合には、平均直径 $\phi = 1\text{ mm}$ の気泡をもつ粗泡沫が形成された。さらに円板を回転させると、せん断力によって気泡が微細化した。表 1 に粗泡沫および円板回転速度 800 rpm と 2000 rpm で微細化した泡沫の平均気泡直径および泡沫の密度を示す。気泡は円板の回転速度の増大とともに微細化し、平均直径 ϕ は円板回転速度 800 rpm で約 0.20 mm、2000 rpm では約 0.094 mm に減少し、きめ細かな泡沫が形成された。泡沫の重量を測定してその密度を見積もると、粗泡沫では 0.0305 g/cm^3 であったものが、回転数 2000 rpm で微細化した後は約 0.101 g/cm^3 に増大した。すなわち回転板を用いて気泡を微細化することによって、泡沫中の液分率が増大した。泡沫中の液体は、気泡を隔てる液膜および気泡間のプラトー領域 (複数の液膜が交差した稜線部分) に存在するため⁶⁾、気泡粒径を減少することによってこれらの境界領域が相対的に増大し、液分率が増大したものと考えられる。

耐食性評価による腐食斑点の密度は、液体電解質で成膜しためっき皮膜では約 34 個/cm^2 であったのに対し、 $\phi = 1.0\text{ mm}$ の粗泡沫で成膜しためっき皮膜では約 20 個/cm^2 であった。腐食斑点密度は泡沫を微細化することでさらに低減し、 $\phi = 0.20\text{ mm}$ では約 5.7 個/cm^2 、 $\phi = 0.094\text{ mm}$ では 3.0 個/cm^2 にまで減少した。すなわち、液体電解質に替えて微細な泡沫状電解質で成膜することにより、めっき皮膜の耐腐食性が大きく向上した。カソード表面の水素気泡は、泡沫中の気泡と衝突あるいは気泡同士の融合などの過程によって除去されると考えられるが⁷⁾、これらの相互作用が有効に生じるためには水素気泡と泡沫中の気泡の大きさが近いことが有

利と考えられる。したがって微細化した泡沫を用いると、カソード表面の微小な水素気泡を効率良く除去できるため、めっき皮膜の耐腐食性が向上したものと考えられる。

図 2 に膜の SEM 像を示す。液体電解質で成膜した皮膜 (a) は直径数百 nm の大きなドメインを持つのに対し、 $\phi = 1.0\text{ mm}$ の泡沫で成膜した皮膜 (b) はドメインが微細化し、さらに気泡を微細化した泡沫で成膜した皮膜 (c) : $\phi = 0.20\text{ mm}$ 、膜 (d) : $\phi = 0.094\text{ mm}$ は、より平坦性に優れていた。この理由は現時点では明らかでないが、液体電解質中での成膜ではめっき皮膜が連続的に成長するのに対し、泡沫状電解質中でめっきを行うと気泡部分はイオンを輸送せず、気泡間の液膜やプラトー領域部分がカソードに接する部分のみで膜成長が進む。そのため流動する気泡中では時間的に不連続な膜成長となり、パルスめっきと類似の機構で結晶成長核密度が増大するものと考えられる⁸⁾。

一般に皮膜硬度は結晶粒径の微細化に伴い増大することが知られている⁴⁾。結晶粒径は液体電解質で成膜した場合には約 26 nm であったのに対し、粗泡沫 ($\phi = 1.0\text{ mm}$) での成膜では 24 nm となり、気泡を微細化すると結晶粒径も微細化した。SEM で観察されたドメインは、1 次結晶が凝集して形成されたものと考えられるが、ドメインサイズのみならず 1 次結晶の粒径も微細な泡沫状電解質を用いることで微細化できることがわかる。

次に異なった電解質中で形成したニッケル皮膜の硬度を微小押し込み硬さ試験機を用いて測定した結果を表 1 に示す。硬度は、めっき液で成膜した皮膜では 563 (標準偏差 $\sigma = 6.0$) であったのに対し、粗泡沫で成膜した皮膜では 573 ($\sigma = 12$) であった。硬度は泡沫の微細化に伴って増大する傾向を示し、回転数 2000 rpm ($\phi = 0.094\text{ mm}$) で成膜した皮膜では 616 ($\sigma = 4.5$) にまで上昇した。

Fig. 2 SEM images of the nickel films deposited in the conventional liquid and/or foam electrolyte. (a), (b), (c) and (d) : the conventional liquid electrolyte, the foam having average bubble diameter ϕ of 1 mm, 0.20 mm and 0.094 mm, respectively.

Table 1 Type of the bath, characteristics of the foam and the properties of the deposited films. σ represents the standard deviation of hardness.

Type of bath	Liquid	Coarse foam	Fine foam	
Rotation speed (rpm)	—	0	800	2000
Bubble diameter ϕ (mm)	—	1.0	0.20	0.094
Foam density (g/cm^3)	—	0.0305	0.0686	0.101
Corrosion spots ($/\text{cm}^2$)	34	20	5.7	3.0
Grain size (nm)	26.1	24.4	19.2	17.1
Hardness	563	573	607	616
σ	6.0	12	3.3	4.5

4. 結 論

界面活性剤を添加したワット浴に窒素をバブリングして泡沫を発生させ、さらにこれに回転円板を用いてせん断力を加えることによって、1 mm ~ 0.1 mm の細かな気泡直径を持つ泡沫状電解質を形成し、その中で電気めっきを行うことでニッケル皮膜を形成した。液体電解質に替えて泡沫状電解質を用いて成膜を行うことで皮膜の腐食耐性が向上した。また、ドメインサイズが小さく、表面平坦性に優れた均質な皮膜が得られた。さらに泡沫状電解質を用いることによって結晶の1次粒径も減少し、これに伴って皮膜の硬度が上昇することが観察された。これらの効果は泡沫状電解質を用いることによってカソード表面の水素気泡が除去されるとともに、時間的に不連続な膜成長となるために結晶粒の成長が抑制され、結晶核密度が増大した結果だと考えられる。また、これらの効果はいずれも泡沫の気泡粒径を微細化することによって顕著になり、きめ細かく液体含有率の高い泡沫がめっきに適しているものと考えられる。以上の結果から、泡沫状電解質を用いためっきは、新規な皮膜形成技術として有意義であると期待される。

謝 辞

本研究の一部は科学研究費補助金(21656204)の助成を受けて遂行した。

(Received December 12, 2011 ; Accepted February 2, 2012)

文 献

- 1) M. Monev, L. Mirkova, I. Krastev, Hr. Tsvetkova, St. Rashkov, W. Richtering ; *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 1107 (1998).
- 2) W. L. Tsai, P. C. Hsu, Y. Hwu, C. H. Chen, L. W. Chang, J. H. Je, H. M. Lin, A. Groso, G. Margaritondo ; *Nature*, **417**, 139 (2002).
- 3) Y. Yamada, S. Mitsuya, T. Furuhashi, S. Ichihara, H. Usui ; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **43**, 966 (2010).
- 4) G. D. Hugh, S. D. Smith, C. S. Pande, H. R. Johnson, R. W. Armstrong ; *Scr. Mater.*, **20**, 93 (1986).
- 5) T. Erdey-Gruz, M.Z. Volmer ; *Phys. Chem.*, **152**, 165 (1931).
- 6) P. J. Wilde ; *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2nd. ed., Vol. 4, P. Somasundaran ed., p. 2613 (Taylor and Francis, 2006).
- 7) Y. Yamada, Y. Fujisawa, T. Sugawara, T. Furuhashi, S. Ichihara, H. Usui ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 266 (2012).
- 8) D. H. Jeong, F. Gonzalez, G. Palumbo, K. T. Aust, U. Erb ; *Scr. Mater.*, **44**, 493 (2001).