硫酸ロジウムめっき液の特徴と用途

珍 田 聡^a

^a JX 金属商事(株) 高槻工場 (〒 569-0036 大阪府高槻市辻子 3-2-1)

The Characteristics and the Use of Rhodium Sulfate Plating Bath

Akira CHINDA^a

^a Takatsuki Plant, JX Metals Trading Co., Ltd. (3-2-1, Zushi Takatsuki-shi, Osaka 569-0036)

Keywords : Rhodium Plating, Rh, Rhodium Sulfate Bath

1. はじめに

ロジウム (Rh) は 1803 年に白金鉱石から発見された元素で、現在でも白金鉱石から不純物として産出される。塩の水溶液がバラ色を示すことから、ギリシャ語でバラ色を意味する rhodeos が語源である¹⁾。白金族 6 元素の一つで、需要の大半がガソリン車の排ガス浄化用触媒に使われるとのことであるが、産出量自体多くないため、主流ではない。一方、電気めっき皮膜としてはその用途がいささか異なってくる。電気めっき液は硫酸ロジウムに、硫酸を加えた比較的シンプルな組成がベースである。この皮膜は、従来はジュエリー用途としての利用が主であった。すなわちロジウムめっき膜は非常に硬く、銀白色を呈し、また金属アレルギーの報告がないため、銀製アクセサリーの表面に仕上げめっきとして施されることが多い。銀は柔らかく傷つきやすいだけでなく、硫化され黒変色しやすいので、その保護膜としてロジウムを薄くめっきするものである。ところで近年、このめっき膜が非常に硬く、また 10 μm を超える厚付けめっき液も開発されてきたことから、電子部品用途への応用が急速に広がってきている。硬さや低接触抵抗性が好まれて、リードスイッチの接点部に施されていることはご承知と思うが、さらには、スズと合金化しにくいなどの特性も考慮されて、電鍍技術に応用した微細な部品製造 (いわゆる MEMS) に応用する例が増えている。

しかしロジウムは硝酸、塩酸、硫酸などの強酸は元より、王水にも不溶であるなど、可溶性塩への加工が非常に困難であることや、市場規模がそれほど大きくないため、めっき液を提供できるメーカーが少ない。そのためロジウムめっき液や皮膜自体への理解が小さいのが現状である。

ロジウムめっき液の欠点の一つとして、めっき膜の内部応力が高いことによるクラック発生がある。従い、従来のめっき液では成膜厚さは 5 μm 程度が限界と考えられてきた。当社では応力緩和成分を合金化させることで、30 μm を超える超厚付けめっきも可能にしている。本報告では、従来の薄付けめっき液と、厚付けめっき液の特徴を比較しながら、ロジ

ウムめっき液およびめっき皮膜の特性について述べるとともに、適用例のいくつかを紹介する。

2. ロジウムめっき

従来のロジウムめっき液 (薄付け用) と応力緩和成分を加えた厚付けロジウムめっき液は、成分も含めて共通項が多いため、めっき液組成、めっき操作条件、皮膜物性の項目に分けて比較した。

2. 1 めっき液組成

めっき液組成の比較を表 1 に示す。薄付けロジウムめっき液 (商品名: F-9) の標準組成は、ロジウム濃度 2 g/L、トータル硫酸濃度 45 g/L である。これに光沢剤を添加すると優れた白色美しい光沢を有し、反射性や均一性に優れためっき膜を得ることができる。

一方、厚付けロジウムめっき液 (商品名: H-8) の標準組成は、ロジウム濃度 5 g/L、硫酸 80 g/L とどちらも薄付け液よりも高濃度である。また光沢剤は加えない。

2. 2 めっき操作条件

めっき装置やめっき操作条件などの比較一覧を表 2 に示す。めっき槽はポリプロピレンやパイレックスガラスなど、耐酸性、耐熱性のある材料が望ましい。陽極は白金または白金めっきチタン材を推奨する。またカートリッジフィルターによる連続ろ過ができると良い。加熱方法は石英投げ込みヒーターまたは間接加熱を推奨する。ステンレスヒーターは避けていただきたい。

標準的な陰極電流密度は、薄付けロジウム液は 2 A/dm²、厚付け液では 1 A/dm² であるが、当然のことながら、攪拌やロジウムイオン濃度により変動する。めっき液は硫酸による

表 1 ロジウムめっき液組成

項 目	薄付け液	厚付け液
ロジウム (Ⅲ) イオン濃度	2 g/L (1.8 ~ 2.2)	5 g/L (4.5 ~ 5.5)
全硫酸濃度	45 g/L (40 ~ 50)	80 g/L (70 ~ 90)
光沢剤	10 mL/L (7 ~ 20)	無添加

かつこ内の数値は適正と考えられる範囲

表2 ロジウムめっき操作条件

項目	薄付け液	厚付け液
めっき槽	ポリプロピレンまたは硬質ガラス	
陽 極	白金または白金めっきチタン材	
ろ 過	適 宜	
加熱方式	石英投げ込みヒーター、間接加熱など	
排気設備	局所排気	
攪 拌	カソードロッカー	
下地めっき	Ni, Pd, Au またはその合金	
めっき液温	45℃ (40～50)	60℃ (45～65)
陰極電流密度	2 A/dm ²	1 A/dm ²

強酸性であるため、電流効率はあまり高くない。その分水素ガスが発生するので、局所排気を設ける必要がある。微小部品にロジウムめっきを行う場合、しばしばバレルめっきが適用される。しかしメッシュの細かいたる型の容器を用いた海外ユーザーにおいて競争反応で発生した水素ガスがバレル内に充満して接触不良を起こした事例がある。このような場合には、水素ガスをため込まない開放型の傾斜バレルめっき装置や、皿めっきを適用すると良い。

めっき素材が銅合金、鉄、スズ、洋白などの場合は、密着性付与のために、下地めっきとしてニッケル、パラジウム、金めっきなどを薄く施すと良い。

2. 3 膜特性

上述のめっき液から得られるロジウムめっき膜の代表的な特性比較を表3に示す。めっき膜厚については、薄付け液で試験的に10 μmめっきしたこともあるが、めっき析出時の内部応力が引張りとなるため、厚くめっきするとクラックが入りやすいことから、5 μm程度までに留めておくほうが良い。一方、厚付け液からの析出においては圧縮応力となるため、30 μmを超える厚付けめっきも可能である。

薄付け液からの析出膜の皮膜純度は99.9%程度であるため、電気抵抗は金、銀、銅ほどではないが、ニッケルよりも低く、白金族の特性が出ているものと考えられる。また耐摩耗性も優れている。これらの性質を活かして、電気接点などの電子部品への応用展開がなされてきた。一方、厚付け液からの析出膜の皮膜純度は95～99%と低いため、電気抵抗が大きくなることは欠点である。特筆すべきは硬度である。どちらの液からもビッカース硬度(Hv) 1000程度の超硬質膜が得られる。溶体金属としてのロジウムの硬度は焼鈍処理が行われた場合にはHv100程度と、特に硬質金属の範ちゅうではないが、微粒子の集合体であるめっき膜ははるかに硬く仕

表3 ロジウムめっき膜の物理特性

項目	薄付け液	厚付け液	測定方法等
限界膜厚	5 μm	100 μm	実績値
皮膜純度	Rh 99.9% 以上	Rh 95～99%	EDX 分析
内部応力	+ 180 MPa	- 160 MPa	ストリップ式電着応力測定法
比抵抗	9.2 μΩ・cm	32 μΩ・cm	Si ウェハ上測定値
硬度(Hv)	1020	1040	膜厚 10 μm, 荷重 50 gf
耐摩耗性	0.1 mg	0.2 mg	# 1500 研摩紙, 荷重 500 gf 200 回スクラッチ後の削れ量

厚付け皮膜の物性値はRh97%での実測値

上がるのが特徴である。

3. めっき条件と析出特性

3. 1 薄付けロジウムめっき液

当社製薄付けロジウムめっき液において、種々のめっき条件が析出特性、特に電流効率に及ぼす影響を紹介する。

3. 1. 1 ロジウムイオン濃度

ロジウム(Ⅲ)イオン濃度を変化させた場合の電流効率に及ぼす影響を図1に示す。標準濃度2 g/L時、効率は40%程度であるが、4 g/Lに増やすことで60%程度に向上する。前述の通り、硫酸による強酸性めっき液であるため、電流効率が低いことは本液の欠点である。ロジウムイオン濃度の増加に伴い、電流効率が上昇することは、一般的な電気めっき液と同様である。しかし金属ロジウムが高価であるため、めっき液の高濃度化はコスト増につながることから、完成品のコストや生産方式などを見極めて濃度を選択することが重要である。

3. 1. 2 めっき液温と陰極電流密度

めっき液温と陰極電流密度を変化させた場合の電流効率に及ぼす影響を図2に示す。液温を高めるほどに効率が増加し、液温65℃では電流密度2 A/dm²において、効率は60%程度

図1 薄付けロジウムめっき液のRhイオン濃度と電流効率の関係

図2 薄付けロジウムめっき液のめっき液温および電流密度が析出効率に及ぼす影響

に上昇するが、液温が高いと水分が蒸発しめっき液が濃縮されてバランスが崩れやすいこと、めっき槽にいつもの耐熱仕様が重要なこと、加熱のための電気代がかさむことなどから、液温は 50℃ 程度までに留めておいたほうが良い。

陰極電流密度を 4 A/dm² まで増加させると、液温 50℃ で効率は 30% 程度に低下する。従って、作業性のみを考えて高電流密度を選択するのは得策ではない。ロジウムイオン濃度、めっき液温のほか、攪拌方法についても十分に検討する必要がある。ロジウムめっき液は高速噴流攪拌のように空気と接触する機会の多い攪拌方法を受けても、酸化劣化するような成分は含んでいないため、大電流密度での高速めっきを所望する場合には、ジェットめっきもその選択肢として考えられる。

3. 1. 3 不純物の影響

本液において、めっきに悪影響を与える不純物としては、銅、金などがある。これらはめっき皮膜の光沢不良、電着むら、変色などの原因となるので、混入の経路を詳細に調査し、防止する対策が重要である。銅についてはもし混入してしまったら、弱電解処理による除去が可能である。またニッケル、亜鉛、鉄、スズ、塩素イオンなどはあまり影響がないが、電流効率低下などが起きることがあり決して無害ではないので、注意が必要である。

図3 厚付けロジウムめっき液の電流密度と析出効率の関係

図4 厚付けロジウムめっき液の電流密度と析出内部応力の関係

3. 2 厚付けロジウムめっき液

当社製厚付けロジウムめっき液の電流特性を、種々のめっき条件を変動因子として紹介する。

3. 2. 1 陰極電流密度と電流効率および内部応力

厚付けロジウムめっき液において、析出時の陰極電流密度が電流効率および皮膜内部応力に及ぼす影響について図3、図4に示す。ロジウム(Ⅲ)イオン濃度は標準条件の 5 g/L のデータである。図3から電流密度 1 A/dm² 時の効率は 80% 程度であるが、電流密度の増大とともに効率が低下するのは薄付け液と同様である。一方、図4の析出時の内部応力測定結果から、検討した電流密度範囲の 0.5 ~ 4 A/dm² において、すべて圧縮応力を示す。すなわち厚付けをした場合でもクラックが入りにくい特徴が良く示されている。

3. 2. 2 不純物の影響

厚付けロジウムめっき液においても、めっきに悪影響を及ぼす不純物は薄付け液と同様であるので、3. 1. 3 項を参照いただきたい。

4. 適用例

4. 1 薄付けロジウム

ロジウムめっき膜は白色光沢を有し、硬く傷つきにくいことから、装飾品、美術工芸品、時計バンド、眼鏡フレームなどに早くから使われてきた。また工業用途では耐摩耗部品や精密機械部品などへの応用がある。その中でも大変優れた用途がリードスイッチのリード端子への成膜である。リードスイッチの構造概念図を図5に示す。リードスイッチとは、接点端子を持った2本の強磁性体リードが相対してガラス管に封入された構造体である。リードの先端部に予めロジウムめっきを施しておく。接点の酸化劣化を防ぐために、ガラス管には窒素ガスが封入されている。このリードの軸方向に外部から磁界を与えると、リード先端の接点が吸着して回路につながり通電される。ロジウムめっき膜は非常に硬いため摩耗しにくいこと、電気抵抗が小さいことなどの理由から、電気接点用端子めっき膜として最適であることが、リードスイッチへの採用につながっている。

4. 2 厚付けロジウム

当社の厚付けめっき液は、図4に示すように析出時の内部応力が圧縮応力であるため、従来不可能とされた 10 μm を超える厚付けめっきが可能となった。繰り返しになるが、厚付けロジウムめっき液から得られるめっき皮膜は、圧縮応力であることのほか、硬質(Hv1000 程度)、スズと合金化しにくいなど、従来のめっき皮膜では得難い興味深い特徴を有し

図5 リードスイッチの構造概念図

ていることから、電鍍技術の応用による電子部品製造に適用され始めている。また試作へのめっき液の引き合いも増えている。

今までに試作した微細電鍍部品例としては、高さ $15\ \mu\text{m}$ の微小バンプ、厚さ $100\ \mu\text{m}$ のリング、ステンレス線に厚付けめっきした後に線を抜いて成形した微細なパイプ状構造体などがある。写真などで詳細を説明したいところではあるが、残念ながら試作内容については秘匿義務があるので、曖昧な文章に留めさせていただくことをご了承願いたい。

ロジウムは金属アレルギーが出にくい金属の一つであるため、医療分野への応用も考えられている。

5. おわりに

ロジウムは白金鉱石の不純物として産出されることなどから、もともと産出量が極めて少ない。従い、メタル価格が高く、また政変、紛争、投機などの外的要因によって、価格が乱高下しがちである。しかし、ロジウムめっき膜は高硬度、低抵抗、高耐食性、スズと合金化しにくいなど、他の金属めっ

きでは得られないような優れた特長を持っているため、近年電子部品業界でも大いに注目されるようになった。

本報告では、ロジウムめっき液を用いる場合の推奨設備、標準的なめっき条件、得られる皮膜の特性、主な用途について説明した。一口にロジウムめっき液と言っても、高純度で電気抵抗が小さいことが主な長所の薄付け用めっき液と、応力緩和成分を含有させて $10\ \mu\text{m}$ 以上の厚付けを可能とした厚付け用めっき液の2種類がある。このため、用途に応じての液の選択が重要となる。

電子部品業界においては、薄付け液は主にリードスイッチの接点形成用に用いられる。また厚付け液は電鍍技術を応用した微細構造体の製造および試作への適用が最近特に増加している。

(Received May 7, 2019)

文 献

- 1) インターネットフリー百科事典「Wikipedia」[ロジウム]

~~~~~