研 究

酸性銅メッキ膜におよぼす添加剤の影響について

山口宗五郎*・太田重郎*・石川 強*

Effects of Addition Agents on Deposited Film in Acid Copper Plating

Sogoro YAMAGUCHI*, Juro OTA* and Tsuyoshi ISHIKAWA*

The physical properties of deposited film in acid copper plating were studied. Effects of addition agents on the mechanical properties of the deposit film were studied, besides, the excess deposit over the Faraday equivalent was measured. As a result it is found that the addition agents can be classified into three groups as follows.

- 1) Absorption type addition agent :
Greater change of physical properties and more excess deposit over the Faraday equivalent than in the case of plating in the bath without addition agents were observed.
- 2) With complex salt type addition agent :
The change of physical properties and the excess deposit over the Faraday equivalent were not observed.
- 3) Intermediate type addition agent :
The effects of the addition agent lay between those of 1) and 2).

1. は じ め に

酸性銅メッキの添加剤には種々のものが推奨されているが、メッキ膜の物理的特性におよぼす影響についてはあまり明らかにされていない。酸性銅メッキの応用分野として、電鍍の占める位置ははなはだ大きい、電鍍製品の形状が薄い板状、または細長い同筒で、平面度もしくは直線度が高度に要求され、かつ電鍍後熱処理操作を受けるようなものではメッキ膜の物理的特性を無視することはできない。

本研究では、一般に推奨される代表的な二三の添加剤について、メッキ膜の物理的特性、すなわち電着応力およびカタサにおよぼす影響を調べ、あわせて電着増量との関係からその作用機構を検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 メッキ液組成、電解条件および添加剤

メッキ液の組成および電解条件は普通に用いられる、次のようなものである。

硫酸銅	200 g/l
硫酸	50 "
温度	30°C
電流密度	2 A/dm ²

* 富士電機製造株式会社研究部 (川崎市田辺新田)
Res. Dept., Fuji Electric Manufact. Co., Ltd.

使用した薬品はすべて一級試薬をもちい、硫酸銅を規定量溶解後、活性炭と過マンガン酸カリウムを加えて煮沸したのちろ過し、規定の硫酸を添加した。添加剤はこのようなして精製したメッキ液に一定量ずつ添加した。用いた添加剤も一様に試薬一級品である。

2-2 電着応力の測定および計算

電着応力の計算は柴崎により報告¹⁾されているものを用いた。概略を説明すると、

第1図のような一端を固定し、かつ一定の矩形部分以外を全て絶縁した白金の薄片を陰極とし、同形の銅板を陽極としてメッキを行なう。陽極

第1図 電着応力測定用陰極

は電流分布が均一となるよう陰極面に平行位置におき、同一面積の部分以外絶縁した。

メッキ開始後電着面は電着応力により湾曲する。湾曲の度合(δ)を陰極の先端に注目して読取顕微鏡により測定する。δより、(1)式によってあらかじめ求めておいた曲率半径(r)とδとの関係グラフを用いrを求め、

δ=r{1-cos(ld/r)}+c cos(ld/r)(1)

(2)式によって電着応力(σ)を計算する。

σ=E/r(1-μd) { E{1-μμdh/(h_a)τ_σ-(1-μ²)τ_e}/E_aμ(1-μ²)Δt_a + τ_σ-τ_e }(2)

ただし $\tau_{\sigma} = a/\{b(1+\Delta t_a/t)\}$

$$\tau_e = \frac{\tau_{\sigma} \{1 + (1 - \mu h/h_a) E (1 + \mu_a)/E_a \Delta t_a (1 - \mu^2)\}}{1 + \mu + (1 + \mu_a) E / (E_a \Delta t_a)} - \frac{\mu a / 2 (1 + \Delta t_a / a)}{1 + \mu + (1 + \mu_a) E / (E_a \Delta t_a)}$$

h : 陰極の幅 E : 陰極の Young 係数
 a : 陰極の厚さ E_a : 電着層の Young 係数
 h_a : 電着面の幅 μ : 陰極の Poisson 比
 Δt_a : 電着面の厚さ μ_a : 電着層の Poisson 比

本実験においては、平均メッキ厚 10μ について電着応力を測定したので、 h : 1 cm, a : 0.01 cm, h_a : 0.5 cm, l_a : 7 cm, E : 1.2×10^9 , E_a : 2×10^9 , μ : 0.34, μ_a : 0.31, Δt_a : 0.001 cm より (2) 式は (3) 式ようになる。

$$\sigma = 6.57 \times 10^7 / r \text{ g/cm}^2 \dots\dots\dots (3)$$

2-3 カタサの測定

50×50×1mmの銅板に各種の浴からメッキを行ない、

表面をサンドペーパー (0 番) を用いて研摩後、明石製マイクロビッカース硬度計でカタサを測定した。荷重は 100 g を使用した。試料のメッキ厚は約 50~

第2図 カタサ測定点 (a, b, c, d, e の各5点) 100 μ とし、測定は第2図に示す5点について行ない、平均値を求めて、その試料のカタサとした。

2-4 電着増量の測定

電着増量は菊地ら²⁾の行なったような方法により求めた。すなわち、添加剤の入ったメッキ液と直列に銅電量計を接続し、銅電量計の電着量を 100 とした場合の、添加剤の加わったメッキ槽よりの電着量との比率を求め、100% 以上の分を電着増量とした。試験片は 50×50×1 mm の銅板を用い、通電時間 2 hr で比較した。

3. 実験結果および考察

3-1 電着応力

添加剤濃度と電着応力の関係は第3図に示すように、

第3図 添加剤濃度と電着応力との関係

第4図 電着増量と電着応力の関係

チオ尿素は圧縮応力を生じ、濃度の増加とともに増大する。フェノールスルホン酸とコハク酸は引張応力で濃度によってあまり変化せず、100~200 kg/cm² の値を示す。クエン酸は濃度の増加につれて圧縮応力から引張応力へと変化し、0.001 M/l 以上では 130 kg/cm² 程度の一定の値を示す。なおゼラチンは 0.1 g/l 以上の濃度では電着面がシマ状となって測定ができなくなる。

3-2 電着増量

メッキの際、電着層中に添加剤が共折することはよく知られているが、伏屋³⁾、菊地²⁾らは銅メッキ浴を用いて浴の pH により電着増量の変化することを確認するとともに、電着増量は添加剤またはその変化生成物の共折であることを、電着層の分析結果から確認している。著者らは電着応力と電着増量との関係を知るため、まず予備実験として、菊地らの行なったと同じ条件で電着応力を測定し第4図を得た。すなわち電着増量の減少につれて電着応力は、添加剤の加わらない浴 (100~200kg/cm²) と同じ値に近づくことがわかった。そこで実際のメッキ浴で添加剤の濃度との関係を求めると第5図のように、チオ尿素以外はあまり著しい電着増量が認められず、電着応力の変化と同様な変化の傾向を示している。菊地らはクエン酸、コハク酸でも電着増量を認めているが、これは硫酸の存在しない浴からで、このような添加剤は pH の影響を受けることを示している。また、Gray⁴⁾によるとフェノールスルホン酸は共折すると報じているが、著者らの実験では共折は認められなかった。

3-3 カタサ

電着金属のカタサは一般の熱や金属よりかたいことはよく知られている⁵⁾。電着金属のカタサ上昇は結晶構造の差異、添加剤およびガスの共折⁶⁾などによるものと考えられるが、銅メッキの添加剤濃度とカタサとの関係を第6図に示す。無添加浴 (80 HV) と比較した場合のカタサの変化から、添加剤は三つの group に分けられる。すなわち、1) 大きく変化するもの (例、チオ尿素)、

第5図 添加剤濃度と電着増量の関係

第6図 添加剤濃度とカタサの関係

2) わずかに変化するもの(例, フェノールスルホン酸, クエン酸), 3) 1) と 2) の中間に入るもの(例, セラチン)の三つである。

以上三つの特性におよぼす影響から, 酸性銅メッキの添加剤は, カタサの項で分類した三つに区別される。Trivich⁷⁾ は銅の単結晶に対し チオ尿素はいずれの結晶面にも非選択的に吸着することを認めている。一方, Smith⁸⁾ によれば, クエン酸, コハク酸およびセラチンの変化生成物アミノ酸などは二価の銅イオンと錯塩を作ると言われるので, 前記三つの分類は次のように考えることができる。1) 吸着型: 物理的特性を大きく変化する。2) 錯塩型: 物理的特性はほとんど変化せず, してもわずかである。3) 1), 2) いずれにも属する型: 物理的特性は 1), 2) の中間で変化する。3) の型に属するものはセラチンであって, その分解生成物の一部は錯塩型となり, 一部は吸着型になるためである。吸着型に属する添加剤は, Vermilyea⁹⁾ らの唱える平滑機構から考えられるように添加剤などの共折によって結晶構造をゆがめるために, カタサや電着応力などの物理特性を大きく変化し, 錯塩型は Smith らの実験でもわかるように錯塩形成により陰極分極が大となって結晶の微細化を促進するのみで, 結晶中に不純物を含まぬためにほとんど変化しないものと推定される。このようなことは電子顕微鏡およびX線回折などによるメッキ層の微細構造の検討により, より明らかになるものと考えられ, 今後機会があればこの面での検討をしたいと考えている。

4. ま と め

以上の結果を項目別にまとめると次のようになる。

1) 酸性銅メッキ層の電着応力およびカタサを測定し, 使用した添加剤を次の三つに分類した。

- (a) 無添加浴に比べ大きく変化する型。例, チオ尿素
- (b) 無添加浴に比べほとんど変化しない型。例, クエン酸
- (c) (a) と (b) の中間に入る型。例, セラチン

2) 電着応力と電着増量の間には相関関係のあることを認めた。

3) 電着増量および物理特性におよぼす影響から添加剤は, 吸着型と錯塩型の二つに大別され, またこの中間に属する型のあることを知った。

金属表面技術協会第21回講演大会(昭35-6-8, 明治大学)において発表。 (1960-7-21 受理)

文 献

- (1) 柴崎, 横浜国大紀要, 1, 105 (1951)
- (2) 菊地, 豊田, 東工試報, 49, 36 (1954)
- (3) 伏屋, 工化, 28, 250 (1925)
- (4) Gray, Modern Electroplating, p. 237 (1953, John Wiley)
- (5) たとえば Machu, Moderne Galvano Technik, p. 215 (1954, Verlag. Chemic)
- (6) たとえば 村上, 電気鍍金の実際, p. 437 (1958, 産業図書)
- (7) Smith その私信による (Smith et al; Trans. Faraday Soc., 50 (1954))
- (8) Sherei & Smith, Trans. Faraday Soc., 50, 393 (1954)
- (9) Vermilyea, J. Electrochem. Soc., 106, 66 (1959)

ピンホール試験の採点法について

太 田 重 郎*・石 川 強*

A New Method Used for Pin Hole Test

Juro OTA* and Tsuyoshi ISHIKAWA*

Pin holes of film produced in plating are generally observed by measuring their number and size, but it is very troublesome to do so. Therefore, a new method to measure pin holes, checker board-like sieve method, was introduced. By this method, it is found that the pin holes can be measured more speedily and accurately. By regulating the size of sieve, the errors of this measurements can be decreased.

1. は じ め に

近来, メッキの耐食性や商品価値が云々されるようになってともに, 製品検査が重要視される傾向にある。メッキ諸特性の検査法は非常に簡単なものから複雑なもの

まで, 種々雑多である。検査法を指定された場合は別として, いずれを用いるかは, その目的に応じ, 精度よく簡単に製品の真の姿を見出すにあるので, その時々によって検査法を決めるのが, 最もよい方法である。

ピンホール試験は, 耐食性などの評価を行なう一方法として, 広範囲にわたって利用されている。この試験法そのものについて疑問も持たれているけれども¹⁾, 別の

* 富士電機製造株式会社研究部 (川崎市田辺新田)
Research Dept., Fuji Electric Mfg. Co., Ltd.