金電析皮膜におよぼす高電流パルスの影響

岩 城 泰 彦*, 荒 巻 芳 幸*

Effect of High Pulsed Current on Gold Deposits

Yasuhiko IWAKI* and Yoshiyuki ARAMAKI*

The effect of high pulsed current on the properties of electrodeposited gold film was investigated. The deposits were analyzed by means of an electron microscope and X-ray diffraction, and it was found that the corrosion resistance of gold films was far better when formed by high pulsed current than when formed by direct current.

Key Words : Pulsed Current, Corrosion, Gold Deposition

1. 緒 言

電子工業の発達に伴い、貴金属めっきの電子部品への需要が急速に伸びており、高信頼性が望まれている。金めっきコネクタへ要求される機能としては、析出皮膜の外観、密着性、電気伝導性、耐食性および耐摩耗性などが上げられ^{1)~6)}、めっき液及びめっき条件の改善など数多くの研究がなされている。めっき条件の改善の1つとして、近年直流に代わるパルス電流の適用が試みられている^{7)~11)}が、そのほとんどが平均電流密度 3 A/dm^2 以下の低電流密度で行われているにすぎない。

そこで本研究では、酸性金めっき液中において高電流密度で得られたパルスめっき皮膜の特性について表面状態と構造および耐食性などから検討を行った。

2. 方 法

2.1 めっき条件

めっき液は、 KAu(CN)_2 (Au として 15 g/L)、クエン酸として 200 g/L を添加し、pH は KOH にて調整を行い 3.5 とした。

また硬化剤として硫酸コバルト (Co として 0.2 g/L) を添加した。薬品は、すべて試薬 1 級を用いイオン交換水にて建浴した。めっき装置は、小型ノズル噴射装置を用い、流量を $0.9 \text{ m}^3/\text{h}$ 、ノズル径を 10 mm とした。また液温は 60°C 一定とした。陰極は厚さ 0.3 mm 、大きさ $15.5 \times 100 \text{ mm}$ のりん青銅材 (C5210) に、ニッケルを $1\text{--}2 \mu\text{m}$ めっきして用いた。陽極は、ニオブ上の白金クラッド材を用いた。電源は、藤電気工業製パルス電源を用い、定電流パルスにて平均電流密度 (i_{av}) $5, 15, \text{および } 25 \text{ A/dm}^2$ 、ON time (T_{on}) を $1 \text{ ms} \sim 30 \text{ ms}$, duty

cycle (θ) を 20% から 80% の範囲で変化させ、 $0.5 \mu\text{m}$ の厚さにめっきした。

2.2 表面形態と構造

金めっき皮膜の形態及び構造は電子顕微鏡 (日本電子製 JXA-8600 M) およびフリップ社製 (PW-1700) X線回折装置を用いて調査した。

2.3 耐食性試験

耐食性試験として、E.C 試験法^{12), 13)} (Electrolytic Corrosion Test) により、めっき金属を溶解させ、電解液中に溶出したニッケルを原子吸光にて測定して、その溶解量から耐食性を評価した。なお、液温は 40°C とした。

3. 結果及び考察

3.1 金析出皮膜の表面形態および配向性

図 1 は、析出状態に与えるパルスパラメーターの影響を示したものである。一般的に θ が低く、 T_{on} が長いほど拡散層内におけるイオンの欠乏が起るために表面状

Fig. 1 Effect of pulse parameter on appearance.
a : bright, b : semi-bright, c : dull

* 山王鍍金科 (〒223 神奈川県横浜市港北区綱島東5-8-8) Sanno Plating Co., Ltd. (8-8, Tsunashimahigashi 5-chome, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 223)

Fig. 2 Effect of pulse parameter on gold deposit.

 $i_{av} = 25 \text{ A/dm}^2$

態は悪く、焦げ状の褐色析出物が認められた。パルス電流による表面状態は i_{av} 5-15 A/dm² においては直流の場合よりも無光沢であった。

i_{av} 25 A/dm² にて得られた SEM 像を図 2 に示した。 θ 20%一定において、 T_{on} 1 ms の場合、0.1~0.3 μm の微細結晶が観察されるが、 T_{on} 10 ms 以上では結晶径は 3~5 μm と大きくなり、粗結晶の傾向が見られる。また、 T_{on} が小さい場合 (1.5 ms) 表面形態に与える θ の影響は見られないが、 θ および T_{on} が共に大きい場合 (θ 80% : T_{on} 30 ms) には滑らかな表面を呈していた。

(111) 面の優先配向におよぼすパルスパラメーターの影響を図 3 に示した。(111) 面体優先配向は θ 20~40%, T_{on} 1~5 ms において特に顕著であったが、一般に θ および T_{on} の増加にしたがって減少し、(222) 面への配向が強くなる傾向が見られた。

3.2 金電析皮膜の耐食性

金めっき皮膜の耐食性におよぼすパルスパラメーターの影響を図 4 に示した。直流およびパルス共に電流密度が低いほど耐食性に優れた皮膜であった。 i_{av} 5 A/dm² における皮膜の耐食性は直流の場合より劣る条件が見られる。しかし、 i_{av} 15 A/dm² 以上の高電流密度においては直流の場合よりも優れていた。

高電流密度で得られた金皮膜の耐食性はすでに低電流密度で報告¹⁰⁾されているように θ の低い条件下で良好であった。さらに θ が大であっても T_{on} が小さい条件下で耐食性に優れた皮膜が得られた。耐食性の改善はパルス電流による多孔率の減少に起因しているものと考えられた。

Fig. 3 Effect of pulse parameter on (111) preferred orientation.

Relative intensity : $a > b > c > d > e$ Fig. 4 Effect of pulse parameter on corrosion resistance. $i_{av} = 25 \text{ A/dm}^2$, corrosion resistance : $a > b > c > d > e$

4. 結 論

酸性金めっき溶液中において高電流密度のパルス電流によって得られた金析出皮膜の特性について検討した。特に高電流密度パルスによる皮膜の耐食性は直流の場合よりも優れているが、外観などを考慮するとパルスの実用化にあたってはさらに電析の諸条件ならびに他の機能面についても詳細に調査する必要があると思われる。

(1987-12-11受理)

文 献

- 1) 沖中 裕; 金属表面技術, **32**, 500 (1981)
- 2) A. Knodler; *Metalloberfläche*, **28**, 465 (1974)
- 3) Ch.J. Raub, A. Knodler, J. Lendvay; *Plating*, **63**, 35 (1976)
- 4) P. Wilkinson; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **59**, 57 (1981)
- 5) F.H. Reid, W. Goldie; *Gold plating Technology* (Electrochemical Publication Limited, 1974)
- 6) L. Holt; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **51**, 134 (1973)
- 7) M. Viswanathan, CH.J. Raub; *Surface Technology*, **4**, 339 (1976)
- 8) J. Horkans, L.T. Romakiv; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1499 (1977)
- 9) N. Ibl; *Surface Technology*, **10**, 81 (1981)
- 10) 斉藤いほえ, 一色洋二, 土井 正; 東京都立工業技術センター研究報告, **15**, 111 (1986)
- 11) Laroche, M.A, Mortier F, Sutter B, Vasseur, G; *Galvano Organo*, **53**, 935 (1984)
- 12) R.L. Saur; *Plating*, **53**, 35 (1966)
- 13) R.L. Saur; *Plating*, **53**, 1124 (1966)