パルスを利用した高速めっき[†]

Roger Olson* 梅 村 明(訳)**

最近多く利用されるようになったパルスめっきについて、その原理とめっき皮膜に対する影響を直流めっきと比較し、その高速めっきへの応用についてのべる。

1. はじめに

パルスめっき法は、1970年代になって急速に応用され始めためっき方法である。良いめっきを行なうためには多くの研究がなされているが、そのアプローチの方法は以下の3つに分類することができる。

(A) 化学的アプローチ

薬品の添加によるめっき液の改良や、前後プロセスの化学的改良による方法

(B) 物理的アプローチ

アジェーションの加え方や陽・陰極の形状や距離変更などの機械的改良による方法

(C) 電気的アプローチ

めっき電流波形を変化させたり、使用電流密度を変化させて行なう電気的改良による方法

パルスめっきは、上記(C)に相当する電流波形変化によって改良を行なう技術である。現在、一般的に使用されているパルスめっきとは、直流電流をある時間流し、つぎのある時間は中断することをくり返し続ける方法で、めっき電流がパルス電流になって流れること

から、「パルスめっき」「PCめっき」と呼ばれている。したがって、従来、良く使用されている逆電流を流す「PRめっき」とは異なっためっき方法である。

このパルスめっきは、過去の「電流中断法」から発達したものである。昔の金めっき技術者は、金めっき浴中にニッケルのコンタミネーションが増加し、ニッケルの色に近い金めっきが析出し始めると、めっき電源とブスバーの間のターミナル部をはずして手に持ち、たたくようにしてターミナルを接続させることによりめっき電流を一時的に中止させ、パルス電流を発生させてめっきを行っていた。このような電流中断法を使うと、かなりコンタミネーションが多い金めっき液からでも、純度の高い金めっきを析出させることができることは良く知られていた。しかし、このテクニックは周波数のコントロールが人手によって行なわれていたため、作業者の熟練度によりその効果が出ないこともあり、一部の目的で使用されていたにすぎない。また、機械的なスイッチにて電流を断続させるめっき電源も試用されたが、周波数を上げることができなかったためニッケルめ

[†] Pulse Plating Current

* Nova Tran Corp. Manager, Technical Dept.
Clear Lake Wis. U. S. A

**うめむら・あきら 松下電器貿易(株)輸入部電子機器課
〒105 東京都港区浜松町2-4-1 ☎03(435)4554

きなどでは、不連続な層状のめっき析出などの欠点があった。

最近の半導体技術の発達により、電氣的に電流をオン・オフすることが可能になり、高周波数で、しかも高出力の電流パルスを得ることができたため、古典的な電流中断法はパルスめっきとして再度用いられるようになった。

工業用のパルスめっきは、1967年に米国ニュージャージーのウェスタンエレクトリック社工学研究センターで最初に試みられた¹⁾。このとき使用されたパルス電源はミリ秒単位で、電流をオン・オフさせることのできる出力が8Aのものであった。現在市販されているパルス電源は、最大ピーク電流出力が100A/最大ピーク電圧が20V程度のタイプが最も多く、大型の電源としては、最大ピーク電流出力が2000Aのものもある。

2. パルス電流波形

一般的に、パルスめっき電源とは、スクウェアウェーブパルス電流波形を発生させるものを指す。しかし、広い意味でのパルスめっきには、次のような波も含まれる²⁾ (図1参照)。

(a) サインウェーブパルス

単に商用電流(1相/50, 60Hz)を半波整流したもので、オン・オフの時間は等しく、60Hzの場合8.6ミリ秒である。

(b) 特殊サインウェーブパルス

サインウェーブパルスでは立ち上がり時間が長いので、この立ち上がり時間を短かくし、すぐピーク電流値に達するようにしたもの。

(c) 特殊サインウェーブスキップパルス

上記(b)のパルスを数波飛ばして利用するので、数種の周波数を選択することができる。

(d) スクウェアウェーブパルス

立ち上がり時間を10~75マイクロ秒にし、最大電流値を一定時間維持するもので、オン・オフタイムの選択は自由に行なう。

(e) 特殊スクウェアウェーブパルス

スクウェアウェーブパルスでは、オフ時の電流値はゼロであるが、これをゼロにしないで一定の直流電流をつねに流すもの。

以上のパルスのうち、最も良く利用されているスクウェアウェーブパルスについて以下にのべる。

スクウェアウェーブパルス電源では、次の3つの条件を設定するようになっており、定電流、又は定電圧のいずれかのモードにて電気を流すことができる。

(1) オンタイム：電流通電時間

(2) オフタイム：電流中止時間

(3) ピーク電流(電圧)値

この3つの値から、パルスの周波数、デューティーサイクル、平均電流(電圧)値が計

図1 パルス電流波形

算できる。

$$\text{周波数} = \frac{1}{\text{周期}} = \frac{1}{\text{オンタイム} + \text{オフタイム}}$$

デューティサイクル

$$= \frac{\text{オンタイム}}{\text{オンタイム} + \text{オフタイム}} \times 100\%$$

平均電流値

$$\text{ピーク電流値} \times \text{デューティサイクル}$$

一方、パルス電源の選択にあたっては上記オンタイム、オフタイム、ピーク電流値の設定範囲のほか、電源自身の持つ最大平均電流出力も確認して使用する必要がある。

このようなパルス波形を使用してめっきを行なっても、ファラデーの法則は適用される。すなわち、電流効率が一定ならば析出量はパルス電流の平均電流値とめっき時間に比例する。

一般的なパルスめっきでは、通常の直流めっき時の電流密度の3～10倍のピーク電流密度を使用する。このような高い電流を流してめっきを行なっても、オフタイムがあるため平均電流値は下がるので、総めっき速度は必ずしも上がるとは限らない。

3. パルスめっきの利点

パルスめっきを行なうと直流めっきとは異なっためっきができることが、多くの研究の結果から確認されている。

Avila²⁾ はパルスめっきした金めっきはグリーンサイズが小さく緻密な構造を持ち、接触抵抗が非常に小さいことを述べており、Rehring³⁾ は SEM 写真によりピンホールが少ないことを説明している。金—コバルトや金—ニッケルめっきの分野では、パルスめっきを行なうと内部応力が低下し、不純分の混入やガスの混入も少ないことが Knödler⁴⁾ の研究で明らかにされている。また、ディストリビューションの向上や合金組成のバラツキ

の低下、ボンディング性の向上、めっきスピードの増加にも効果があることは良く知られている。

ではなぜ、このような効果がパルスめっきによって得られるのだろうか。これについては多くの説があるが、一般的に認められている原因の一つに高い電流密度を使用できることがあげられている。各めっき液には、固有の限界電流密度があるが、一定値以上に電流密度を上げてめっきを行なうと、陰極周辺の金属イオンが不足するとともに、水素ガスなどが発生して焼けためっきになる。

一方、パルスめっきでは高い電流密度で液中の金属イオンは陰極と強く結びつき、当然イオンは陰極周辺で不足する。しかしオフタイムの間に陰極周辺にて発生した不純分は液中に拡散し、液中の金属イオンが陰極周辺へ補充される。このため、通常の限界電流密度の3～10倍の電流密度を使用しても、焼けためっきにはならない。このような理由により、密着性に優れ、かつ不純分の少ないめっき層が得られる。また、高い周波数を持ったパルス電流が、おのおののパルス発生時に新しいめっきの核を生み出し、密度の高いめっきが成長する。

パルスめっきによる効果をまとめると、次のようになる。

- ① ピンホールの低下
- ② 密着性の向上
- ③ ディストリビューションの向上
- ④ 接触抵抗の減少
- ⑤ 延性/硬さの向上
- ⑥ 耐摩耗性の向上
- ⑦ スローイングパワーの向上
- ⑧ 水素ぜい性の防止
- ⑨ 合金組成の均一化
- ⑩ 内部応力の低下
- ⑪ ボンディング性の向上

4. パルスめっきによる高速化

パルスめっきにより、めっき時間を短縮させた報告が多くある。薄膜回路のめっきでは、約50%サイクルタイムを短縮できることが Biggio⁹⁾により述べられており、部分連続めっきにおいても大幅にめっき速度を上げている⁹⁾。しかし一方では、パルスめっきにおいては、電流効果がしばしば低下することも報告されている。

めっきの高速化を考える上で重要なポイントは、電流効率の低下は必ずしも高速化を進める上で障害とはならないことである。すなわち、電流効率は低下しても、それ以上に平均電流密度を上げることができれば高速化は可能である。また、薄い膜厚でも厚い膜厚以上の機能を満たすことができれば、電着量を少なくでき、めっき時間も短縮する。

このようにめっきの高速化を行なうためのアプローチとして、通常より薄いパルスめっきによって機能面で通常の直流めっき以上のものを得る方法や前処理を省略する方法がある。また、もう一つの方法として、電流効率と平均電流密度を上げるアプローチの方法がある。前者の方法については、前項に述べたとおり、多くの同じような報告がなされ、原理的な推測も行なわれているが、後者についてはあまり多くの報告はない。

Ozerov⁷⁾は、電着速度を増加させるにはパルス間隔を減少すればよいと述べ、Pcihda⁸⁾は直流めっきの倍の電流密度を使用し、めっき時間を半分にできると述べている。一方、Viswanathan⁹⁾はニッケルめっきにおいて、ピーク電流値を大きくするのにともない、オフタイムを長くしなければならぬので析出

速度を上げることはできなかったと述べており、さらに Cheh⁹⁾は銅めっきにおいて、電流効率はオンタイムを短かくすると20%程度低下すると述べている。

筆者の経験によれば、金めっき時には電流効率は高ピーク電流密度使用時には低下するが、低ピーク電流密度使用時には上がることもあります。また、部分貴金属めっきの分野では、ジェット噴流方式のアジテーションと併用し、めっき速度を2〜3倍に上げている例が多くある。

このように、パルスめっき法は高速化を進める上で非常な効果があるが、重要なことは単に電流効率や使用平均電流密度の向上のみで高速化を行なうのではなく、機能的に少量の析出量で良いめっきを得るようにパルスめっきを利用することが大切だと思える。

文 献

- 1) A. J. Avila & M. J. Brown ; Plating, Nov. (1970)
- 2) A. J. Avila ; Insulation/Circuit, Jan. (1977)
- 3) D. L. Rehrig ; Plating. Jan. (1974)
- 4) A. Knödler ; Galvano Technik 1977, Metalloberfleache 1974, 28, (12)
- 5) R. J. Biggio ; Western Electric Hawthorne Works.
- 6) H. W. Markstein ; Elec. Pack. Prod. Jan. (1975)
- 7) A. M. Ozerov & N. P. Litvishko ; USSR 40, (1967)
- 8) M. Viswanathan & Ch. J. Raub ; Galvano Technik, 66, (1975)
- 9) H. Y. Cheh ; Aes Project 35, Plating and Surface Finishing, May (1977)