エチレンジアミン浴からの パラジウム－ニッケル合金めっきに関する研究

I. 定電位電解法による研究

松永守央*, 原 利久**, アブライティ・アブリミティ***, 津留 豊*, 細川邦典*

Study on Electroplating of Palladium-Nickel Alloy from Ethylenediamine Bath

I. Study by Potentiostatic Electroplating

Morio MATSUNAGA*, Toshihisa HARA**, Ablet ABLIMIT***,
Yutaka TSURU* and Kunisuke HOSOKAWA**

At pH 7, the occlusion of hydrogen in the alloy deposits decreased markedly compared to that in single deposits of palladium. Smooth, bright deposits could be obtained over a potential range of -0.7 to -1.1 V vs Ag/AgCl. The palladium content of the alloy deposits increased with $[en]/[M]$ ratio, whereas current efficiency decreased with increases in the potential and the ratio.

When the $[en]/[M]$ ratio exceeded 3 at pH 9, current efficiency decreased markedly due to the decrease in the deposition rate of nickel and the acceleration of hydrogen deposition. Palladium content showed its maximum value of 94% at a ratio of 3, and decreased at higher ratios. Smooth deposits could be obtained even at potentials as low as -1.1 V from baths having a high $[en]/[M]$ ratio at a pH above 8. This suggests that ethylenediamine acts not only as a complexing agent but also as a leveling agent.

Key Words : Palladium-Nickel Alloy, Potentiostatic Electroplating, Ethylenediamine, Hydrogen Evolution

1. 緒 言

電子部品工業では、信頼性と耐食性の観点から、従来おもに金めっきが使用されてきたが、金の価格の高騰から、膨大な金の使用量を減らすとともに、電子部品の価格の低下にともない表面処理コストの低減が重要な課題となっている。このため金の代替材料の研究が盛んに進められており、同じ厚さのめっきでは、金と同程度の多孔度と耐食性を示すとされているパラジウム及びパラジウム合金が注目されている^{1), 2)}。特に、パラジウム－ニッケル合金めっきは、その上に薄い金めっきを施すことによって、接点材料として金と同等の品質を有するとされている³⁾。

パラジウムめっき浴については Pilet 浴⁴⁾やテトラアミノ硝酸パラジウム浴⁵⁾などが古くから知られており、最近では、吉村ら^{6), 7)}や千田ら^{8)~10)}によって、エチレ

ンジアミン錯体浴について、錯体からの電析機構を含む詳細な報告がなされている。また、乾ら¹¹⁾はエチレンジアミン錯体浴から良好なニッケルめっきが得られることを報告している。これらの報告に基づいて、良好なパラジウム－ニッケル合金めっきが得られる安定な浴を開発する目的で本研究に着手した。

エチレンジアミン(en)はニッケルイオン Ni^{2+} と $Ni(en)_2^{2+}$, $Ni(en)_3^{2+}$ のような錯体を形成し、それぞれの安定度定数は 13.80, 18.06 である¹²⁾。パラジウムイオン Pd^{2+} とは $Pd(en)_2^{2+}$ のような錯体を形成し、その安定度定数は 26.90 である¹²⁾。貴なパラジウムとの錯体の安定度定数が大きいことからみて、エチレンジアミン錯体浴は合金めっき浴としての可能性は大きいと判断される。

パラジウム及びパラジウム合金めっきにおいては、パラジウムの高い水素吸蔵性のため、めっき物にクラックが生じる欠点があるとされているので、まず、定電位電解法によって合金めっきとその水素吸蔵性との関連について調べ、良好な合金めっきが得られる浴組成、pH、めっき条件などを検討した。

2. 実験方法

めっきには $PdCl_2$ 0.02mol/dm³, $NiCl_2$ 0.12mol/dm³ で、金属イオンと en のモル比が 1 : 2.5, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5 となるように調製した 4 種類のめっき浴

*九州工業大学工学部 (〒804 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

Fac. of Eng., Kyushu Univ. (1-1, Sensui-cho, Tohata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804)

** 神戸製鋼所 (〒651 兵庫県神戸市中央区脇浜町1-3-18)

Kobe Steel, Ltd. (3-18, Wakihama-cho 1-chome, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 651)

***九州工業大学大学院 (〒804 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

Graduate School, Kyushu Univ. (1-1, Sensui-cho, Tohata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804)

を使用した。めっき浴の pH は 7, 8, 9 となるようにリン酸によって調整した。電極には作用極として、研磨、脱脂したニッケル板 (1 cm^2) にニッケルストライクめっきを行った後、軟質金めっきをしたものを用い、めっき物の表面形態観察に供した。めっき皮膜の組成は、直径 1 mm の白金線に金めっきをした後、合金めっきを行い、めっき物を濃硝酸に溶解し、原子吸光法により決定した。さらに、この析出量から電流効率を計算した。対極には白金網を、参照極には塩化カリウム飽和の銀-塩化銀電極を用い、実験はすべて窒素雰囲気、 50°C で行った。

3. 結果と考察

3.1 めっき浴の吸収スペクトル

めっき液は pH 5.5 以下では緑色、6.0~7.0 では深青色、8.0 以上では赤紫色を呈する。これは pH の上昇によってニッケルイオンがアコ錯体からエチレンジアミン錯体へと変化するためであると推定されるので、各めっき浴の吸収スペクトルを測定した。

図 1 は $[\text{en}]/[\text{M}]$ ($[\text{M}] = [\text{Pd}^{2+}] + [\text{Ni}^{2+}]$) 比が 3 の浴で pH 7~9 の吸収スペクトルを比較したものである。図 1 に見られるように pH が 7 から 8 へと変化すると吸収極大は低波長側へシフトする。これはニッケルイオンのエチレンジアミン錯体の違いによるものである。すなわち、pH 7 ではニッケルイオンとエチレンジアミンが 1 : 2 のビス錯体が生成し、pH 8 以上では 1 : 3 のトリス錯体が生成するからである¹¹⁾。

3.2 電位走査曲線

各浴において測定したサイクリックボルタモグラムを図 2 に示した。この浴では析出したパラジウム及びパラジウム合金は、ほとんどアノード溶解しないので、アノード側のピークは吸蔵水素の酸化によるものである。カソード側に見られる 2 段階の後半は水素発生によるものであるが、パラジウムイオンのみを含む浴が最も水素発生が起りやすく、また、pH が低い浴ほど、水素発生が起りやすいことが分かる。カソード走査の後にアノード反転した場合に現れる吸蔵水素の酸化に相当するアノードピーク電流密度はパラジウム単独浴で最も大きく、pH 7 の合金浴では著しく小さくなっている。このように合金化すると水素発生は多いが、吸蔵されている水素量は少ない。ニッケル合金化すると水素吸蔵量が減少することは、アンミン錯体浴からのめっきの場合と一致している^{13), 14)}。また、アノードピーク電流密度は pH が高いほど大きくなっている。これは、図 2、図 4 とあわせて考えるとニッケル錯体が安定となって電析しにくくなり¹¹⁾、めっき物中のパラジウム含有量が増すためであると判断される。

3.3 電流効率

定電位法による合金めっきの電流効率を図 3 に示した。

Fig. 1 Absorption Spectra of a bath composed of PdCl_2 : 0.02 mol/dm^3 , NiCl_2 : 0.12 mol/dm^3 , en : 0.42 mol/dm^3 .

Fig. 2 Cyclic Voltammograms in the baths for deposition of palladium and its alloy.

Scan rate is 1 mV s^{-1} .

$[\text{Pd}^{2+}] = 0.02\text{ mol/dm}^3$, $[\text{Ni}^{2+}] = 0.12\text{ mol/dm}^3$, $[\text{en}] = 0.42\text{ mol/dm}^3$.

— · — Pd alone, pH 7 ; — — pH 7 ;

— · — pH 8 ; — — pH 9.

いずれのめっき浴でも $[\text{en}]/[\text{M}]$ 比が増加すると電流効率が低下するが、その傾向は pH 7 より pH 9 の方が著しいことが分かる。これは $[\text{en}]/[\text{M}] \geq 3$ では、pH 9 でニッケル錯体が安定化し、同時にめっきが起りにくくなったためと考えられる。しかし、 $[\text{en}]/[\text{M}] = 2.5$ の場合、pH 9 のめっき浴からの合金めっきの電流効率は pH 7 の場合よりも高く、特に -0.8 V より貴な電位ではほぼ 95% 以上であった。

3.4 めっき物の組成

図 4 に pH 7 と pH 9 のめっき浴において、 $[\text{en}]/[\text{M}]$ 比を変化させた場合のめっき物中のパラジウムの含有率を示した。いずれの $[\text{en}]/[\text{M}]$ 比においても、pH 9 の浴から得られた皮膜の方がパラジウム含有率が高く、pH 9 の浴中ではニッケルの析出が抑制されることが分かった。また、pH 7 では en 量が増加するにつれてパ

Fig. 3 Effects of $[en]/[M]$ ratios and pH on current efficiency.

$[en]/[M]$: ○ 2.5, ● 3, □ 4, △ 5
(a) pH 7, (b) pH 9

Fig. 4 Effects of $[en]/[M]$ ratios and pH on palladium content in deposits.

$[en]/[M]$: ○ 2.5, ● 3, □ 4, △ 5
(a) pH 7, (b) pH 9

Fig. 5 Effects of $[en]/[M]$ ratios and pH on partial current density at $-0.7V$.

$[en]/[M]$: ○ Pd, △ Ni, □ H_2 (a) pH 7, (b) pH 8, (c) pH 9

ラジウムの含有率が増加するが、pH 9 では $[en]/[M]$ が 3 の場合にパラジウム含有率が最も高く、 $[en]/[M]$ が 2.5 の場合に最も低い結果が得られた。なお、pH 8 のめっき浴から得られためっき物の組成は、pH 9 の場合と類似した傾向を示したが、パラジウム含有率は pH 7 と pH 9 からのめっき物の中間の値であった。

3. 5 部分電流密度

めっき物の組成と電流効率に及ぼす電位、pH および組成比の影響を解析するため、各条件で測定された定常電流密度とめっき物組成から、パラジウムとニッケルのめっきおよび水素の共析反応に使われた部分電流密度を算出した。図 5 に $-0.7V$ における各部分電流密度に及

ぼす $[en]/[M]$ 比及び pH の影響を示した。 $-0.7V$ におけるパラジウムのめっき電流密度は、pH 7 に比べて pH 8 以上の浴ではわずかに高くなり、また $[en]/[M]$ 比の影響はそれぞれの pH によって異なるが、pH や $[en]/[M]$ 比のパラジウムのめっき電流密度に及ぼす影響は小さい。一方、ニッケルのめっき電流密度は、pH 8 以上の浴では $[en]/[M]$ 比が 3 以上になると著しく低くなる。また、水素共析反応は浴の pH が低くなるほど促進される。

図 6 に示した $-0.9V$ におけるめっきでは、 $[en]/[M]$ 比の増加に伴うパラジウムのめっき電流密度の変化はいずれの pH においても $-0.7V$ の場合とほぼ同じ傾向を示

Fig. 6 Effects of $[en]/[M]$ ratios and pH on partial current density at $-0.9V$.
 $[en]/[M]$: ○ Pd, △ Ni, □ H_2 (a) pH 7, (b) pH 8, (c) pH 9

Fig. 7 SEM photographs of alloy deposits obtained from baths of $[en]/[M]=2.5$.

した。ニッケルのめっき電流と水素の共析電流は $-0.7V$ よりも増加し、合金めっきの電流効率の低下と皮膜中のパラジウム含有率の低下を引き起こすことが分かった。また、 $[en]/[M]$ 比の増加に伴うニッケルのめっき電流の変化は、その傾向は $-0.7V$ の場合と類似しているが、 $[en]/[M]$ 比が2.5と3以上の場合の違いは、pH 9でより顕著である。

以上のことからパラジウムのめっき電流密度は、pHやen量によってあまり変化しないが、ニッケルのめっき電流密度は、pHやen量によって著しく変化する。すなわち、エチレンジアミン浴からのパラジウム-ニッ

ケル合金めっき物の組成はニッケルのめっき電流密度によって決定されることが分かった。

3. 6 めっき物の表面形態

図7に $[en]/[M]=2.5$ の浴について、 $-0.7V$ から $-1.1V$ の間で得られた約 $5\mu m$ の厚さの合金めっき物の表面のSEM像を示した。pH 7ではいずれの電位でも金属光沢のめっき物が得られ、特に $-0.9V$ でパラジウム含有率が50at.%の平滑で光沢のあるめっき物が得られた。しかし、pH 8、pH 9とpHが高くなると、単な電位でデンドライト結晶が観察された。図8に示したようにEPMAによる分析から、このデンドライトはパ

Fig. 8 EPMA mappings of alloy deposits obtained from baths of $[en]/[M]=2.5$ and pH 8 at $-0.9V$.

Fig. 9 SEM photographs of alloy deposits obtained from baths of pH 8.

ラジウムであることが確認された。この原因は、pHが高くなるとニッケル電析が起こりにくくなり、その結果高過電圧下のパラジウム電析と同様の荒れためっき物しか得られないためであると考えられる。

図9はen量を増加させた場合の電析物の表面形態を比較したものである。これらの結果は、 $[en]/[M]$ 比が2.5から5に増加すると、平滑な光沢めっき物が得られ易くなることを示している。この電解条件では、en量によってめっき物中のパラジウム含有率はほとんど変化していないため、エチレンジアミンは錯化剤としてだけでなく、平滑化剤としても作用するものと考えられる。

4. 結 言

定電位電解法によりエチレンジアミン浴からのパラジウム-ニッケル合金めっきを検討した結果、次のことが

明らかとなった。

- (1) pH 7の浴では合金めっきの水素吸蔵量はパラジウム単独めっきのそれと比べて著しく減少した。電流効率は $[en]/[M]$ 比の増加によって減少した。
- (2) pH 9の浴では、 $[en]/[M] \geq 3$ でニッケルのめっき電流密度が急激に低下し、水素析出が促進される結果、 $[en]/[M]=2.5$ の場合と比べると電流効率が大きく低下した。
- (3) めっき物中のパラジウム含有量は $[en]/[M]$ 比、pH、及び電位によって94%から36%の範囲で大きく変わった。
- (4) pH 7の浴からのめっき物が $-0.7V$ から $-1.1V$ の広い範囲で平滑で光沢を示した。(1992-6-1 受理)

文 献

- 1) R. G. Baker, CEF and R. Sard ; *Plat. Surf. Finish.*, **66**, 36 (1979)
- 2) R. G. Baker, CEF and Robert Duva ; *Plat. Surf. Finish.*, **73**, 40 (1986)
- 3) K. J. Whitlaw ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **64**, 62 (1986)
- 4) Pilet ; US Pat. 330149 (1884)
- 5) E. H. Laister ; *Metal Ind.*, **19**, 469 (1954)
- 6) 吉村俊一, 千田 伸, 久保田昇, 佐藤栄一 ; 金属表面技術, **36**, 359 (1985)
- 7) 吉村俊一, 千田 伸, 久保田昇, 佐藤栄一 ; 金属表面技術, **36**, 393 (1985)
- 8) 千田 伸, 白井紀子, 久保田昇, 佐藤栄一 ; 金属表面技術, **38**, 478 (1987)
- 9) 千田 伸, 瀬畑浩之, 久保田昇, 佐藤栄一 ; 金属表面技術, **38**, 535 (1987)
- 10) 千田 伸, 瀬畑浩之, 久保田昇, 佐藤栄一 ; 金属表面技術, **39**, 123 (1988)
- 11) 乾 忠孝, 細川邦典, 丹生国彦 ; 金属表面技術, **19**, 83 (1968)
- 12) L. G. Sillen, A. E. Martell ; Stability Constants of Metal-ion Complexes, Special Publication, No.17, p.372-373 (The Chemical Society, London, 1964)
- 13) 福本幸男, 河嶋康夫, 半田慶一, 林 忠夫 ; 金属表面技術, **34**, 576 (1983)
- 14) Y. Fukumoto, Y. Kawashima, T. Hayashi ; *Surf. Coat. Technol.*, **27**, 145 (1986)