パラジウムめっき鉄合金材の耐食性に及ぼす 下地ニッケルめっき析出時のパルス波の効果

珍田 聡*, 吉岡 修*, 小泉 良一**

Effect of the Pulse Plating of Nickel-Plated Underlayers on the Corrosion Resistance of Palladium-Plated Ferro-Alloy

Akira CHINDA*, Osamu YOSHIOKA* and Ryoichi KOIZUMI**

To prevent the corrosion of palladium-plated ferro-alloy bases for lead frames, the effect of pulse plating on nickel deposits used as the underlayer for palladium-plated layers was investigated.

The following results were obtained.

- (1) For nickel deposition at a current density of 4 A/dm^2 and a pulse cycle time of 10ms, fine crystal grains and a smooth surface were obtained at a duty cycle of 9%.
- (2) The nickel underlayers deposited using pulse current at a duty cycle of 9% improved the corrosion resistance of the palladium-plated ferro-alloy bases more than those deposited using smooth DC. These results suggest the feasibility of applying palladium plating to ferro-alloy lead frames.

Key Words : Palladium Plating, Nickel Plating, Pulse Plating, Ferro-Alloy Base, Corrosion Resistance

1. 緒 言

最近, パラジウムめっきリードフレームが注目されている。パラジウムめっき膜は, 金ワイヤボンディングおよびはんだ付けの双方が可能であるため, ICパッケージの外装はんだめっきが省略できるメリットがある。これは組立時間の短縮のみならず, 鉛を含む外装はんだが, 鉛公害防止の点から規制されつつある現在, その代替膜としての適用も考えられている。

前報¹⁾では, パラジウムめっきしたリードフレームを熱処理し, めっき膜特性の変化について詳細に検討した。その結果, パラジウムめっきは厚さ $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 程度で, 300°C , 30秒程度の熱処理にも耐え, 実用上問題のないことを明らかにした。しかし塩水腐食試験を行ったところ, 鉄合金の42合金材(Fe-40Ni)にパラジウムめっきを施すと, パラジウムめっきの下地にニッケルめっきを約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 行っても, パラジウムをカソードとして, 素材が激しい腐食を起こし, 実用化が難しいことが分かった。組立後のICには, 塩水噴霧試験が課せられることが多いため, 耐塩水腐食性の維持向上は, リードフレーム材にとって重要な要素である。

鉄合金材は銅合金材よりも剛性が高いため, 多ピン狭

ピッチのリードフレーム用材料として需要は高い。一方, パラジウムめっきははんだブリッジやマイグレーションの心配が無いため, 狭ピッチリードフレームには最適である。したがって鉄合金材フレームに, パラジウムめっき膜が適用できれば, その効果は極めて大きい。

腐食防止法として, 下地めっきの厚膜化, 高耐食性皮膜の適用などを検討したが, いずれも十分な効果を上げることはできなかった。ニッケルめっきの光沢化も考えられたが, ニッケルめっき膜中に光沢剤成分の硫黄が包含されるため, 耐食性が劣るとの報告がある^{2), 3)}。ところでピンホールのないめっき膜生成法として, パルスめっき法がしばしば用いられ^{4), 5)}, ニッケルめっきに応用した例もある^{6), 7)}。パラジウムめっき膜は薄いいため, この析出にパルス電流を用いても, 効果は期待しにくい。そこで本報では, 下地のニッケルめっき膜にパルス法を適用し, 42合金材上に種々のパルス電流条件でニッケルめっきを $1\text{ }\mu\text{m}$ 析出させた後に, パラジウムめっき膜を設け, 素材の腐食防止効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 めっき析出条件

リードフレーム用鉄合金材である42合金板材の全面に, 表1に示す条件で無光沢ニッケルめっき膜を約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 施し, 次いで日本高純度化学(株)パラブライト SSTを用いて, パラジウムめっきを約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 施した。ニッケルめっきを行う際に, パルス電流を適用した。パルス条件を表2に記す。なおニッケル, パラジウムともに, めっき液を機械かく拌させながらめっき膜を析出させた。

* 日立電線(株) システムマテリアル研究所 (〒317 茨城県日立市助川町3-1-1)

System's Material Lab., Hitachi Cable, Ltd. (1-1, Sukegawa-cho 3-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 317)

** 日立電線(株) 電線工場 (〒317 茨城県日立市助川町3-1-1)
Densen Works, Hitachi Cable, Ltd. (1-1, Sukegawa-cho 3-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 317)

Table 1 Bath composition and plating conditions for nickel plating

Bath Composition		Plating Conditions	
NiSO ₄ ・6H ₂ O	240g/L	Temp.	55℃
NiCl ₂ ・6H ₂ O	40g/L	anode	Ni plate
H ₃ BO ₃	40g/L	Thickness	approx. 1 μm

Table 2 Pulse plating conditions.

<i>i</i> _{av} (A/dm ²)	<i>i</i> _p (A/dm ²)	<i>t</i> _{on} (ms)	<i>t</i> _{off} (ms)	duty cycle (θ) (%)
4.0	200	0.2	9.8	2
↑	80.0	0.5	9.5	5
↑	44.4	0.9	9.1	9
↑	30.8	1.3	8.7	13
↑	16.0	2.5	7.5	25
↑	8.0	5.0	5.0	50
↑	4.0	10.0	0	100

今回の検討では、平均電流密度 4 A/dm²、パルス周期 10ms とし、パルス電流印加時間(*t*_{on})と電流休止時間(*t*_{off})を変化させて、周期に占める印加時間の割合 (duty cycle) を 2 ～ 100% とした。なお 100% とは、平滑直流を意味する。パルス電源は、北斗電工(株)カレントパルスジェネレータ HC-113 を用いた。パラジウムめっき条件は前報¹⁾と同様であり、またパラジウムめっき析出時の電流は平滑直流である。

42 合金材の大きさは、分極曲線測定用は 3×80×0.15 mm³、浸せき腐食試験用は 30×40×0.15mm³ とした。

2. 2 耐食性

下地ニッケルめっき析出時に、パルス電流条件を変化させて作製したパラジウムめっき材の耐食性評価は、アノード分極曲線測定と浸せき試験により行った。

分極曲線測定用作用極として、3×80mm の 42 合金材にめっきしたサンプルを、PET(ポリエチレンテレフタレート)製マスキングテープで被覆し、表面積 10mm² のみを露出させた微小電極を準備した。そして 25℃ の 0.01mol/dm³ 食塩水中で、自然電極電位から電位掃引速度 20mV/min で、アノード分極曲線を測定した。

浸せき試験は、0.05mol/dm³ の食塩水を満たした小型圧力容器(容積 70mL)に 30×40mm のめっき材を入れて密閉し、121℃ 恒温槽中で 24 時間保持した後に、外観観察を行った。また素材の 42 合金がニッケルめっき膜を通して腐食すると、食塩水中に 42 合金の成分である鉄が溶出するため、その量を分析することで、腐食量の半定量化を図った。分析手順は、24 時間浸せき試験終了後、めっき材を取り出してから、容器内の食塩水を 300mL コニカルビーカに移し、これに濃硝酸を約 10 mL 加えて加熱し、固形分もすべてイオン化した。そしてメスアップし、適度に希釈してから、原子吸光法で鉄の定量を行った。

Fig. 1 SEM photograph of the surface of 42 alloy base material.

Fig. 2 SEM photographs of the nickel plating surface deposited with various pulse plating conditions. A ; θ = 2%, B ; θ = 9%, C ; θ = 25%, D ; θ = 100%

3. 結 果

3. 1 ニッケルめっき膜の特性

パルス電流を用いて、42 合金上に析出させたニッケルめっき膜の特性を検討した。まず初めに、ニッケルめっき面の SEM 観察を行った。図 1 は、めっきを行う前の 42 合金素材面の SEM 写真である。

種々の duty cycle のパルス波を用いて、ニッケルを約 1 μm 析出させためっき表面の SEM 写真を図 2 に示す。

duty cycle 2%(A) では、ニッケルめっきが樹枝状となり、いわゆる焼けめっき状態となった。これはピーク

Fig. 3 Relationship between the duty cycle of pulse current and the gross value of nickel plating surface.

Fig. 4 Polarization curves of nickel plated 42alloy base deposited by various pulse plating conditions.

電流密度が 200 A/dm^2 にも達するためである。duty cycle 9%(B)のパルス波で作製したニッケルめっきは、結晶がち密で、全体に平滑であることが示された。25%(C)では、大きく丸みのある結晶と小さな結晶の混在が観察された。平滑直流の100%(D)でニッケルめっきを行うと、細かい角状の結晶形態となった。

これらのニッケルめっき面の光沢度を測定した。使用機器は村上色彩技術研究所(株)グロスメータ GM-26Dで、入反射角は 60° とした。ニッケルめっき析出時のパルス波の duty cycle とニッケル面の光沢度の関係を図3に示す。この結果からも、duty cycle 9%程度で、光沢度が最も高くなり、めっき面が平滑になることが裏付けられた。

次に42合金材に、表2に示すパルス条件で、ニッケルめっきを施したサンプルの分極曲線を測定し、結果を

Fig. 5 Polarization curves of palladium plated base with nickel underlayer deposited by various pulse plating conditions.

図4に示した。duty cycle 9および13%のパルス波を用いて作製しためっき材(③、④)は、電流の立ち上がる電位が貴な方向に移行し、検討したニッケルめっき材の中では、最も耐食性に優れたものであることが分かった。すなわち、これらの条件でめっきしたニッケルめっきは、結晶粒がち密であることは、SEM観察および光沢度の測定から明らかであり、このために42合金素材の、ニッケルめっき層を介しての腐食が起りにくくなるものと考えられる。

3. 2 パラジウムめっき材の耐食性

パルス波の duty cycle を変えて作製したニッケルめっき膜の上に、パラジウムめっき膜を約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 施し、耐食性について検討した。

分極曲線測定結果を図5に示す。参考のために、銅合金材のMF-202(Cu-2Sn-0.2Ni-0.1Zn)に平滑直流でニッケルめっきを施した後に、パラジウムめっきを行ったサンプルの測定結果も示した。最も耐食性の良好なサンプルは、銅合金材にめっきを施したものの(⑥)であるが、下地ニッケルめっきの析出に duty cycle 9%(②)または25%(③)のパルス波を用いためっき材も、平滑直流で作製しためっき材(⑤)より、めっき膜を介しての42合金素材の腐食速度が小さくなることが認められた。この結果は、図4のニッケルめっき42合金材の分極曲線測定結果と合致した。

浸せき腐食試験後のパラジウムめっき材の外観写真を図6に示す。下地ニッケルめっき析出時に、duty cycle 9%のパルス波を用いた板材(B)は、他の板材に比べて、著しく腐食しにくいことが、試料面外観の比較から明らかである。

図7は、浸せき試験後の食塩水中の鉄量を測定した結果である。duty cycle 9%の時に、鉄溶出量が最も少

Fig. 6 Surface states of palladium plated base with nickel underlayer deposited by various pulse plating conditions after immersion in 0.05mol/dm³ of NaCl solution. (121°C, 2 × 10⁵Pa, 24h)

A; $\theta = 2\%$, B; $\theta = 9\%$,
C; $\theta = 25\%$, D; $\theta = 100\%$

Fig. 7 Relationship between the duty cycle of pulse current and the amount of Fe ion from palladium plated 42 alloy base with nickel underlayer after immersion in 0.05mol/dm³ of NaCl solution. (121°C, 2 × 10⁵Pa, 24h)

ないことが示されている。したがってこのパルス条件で下地ニッケルめっき膜を析出させることにより、パラジウムめっきを施した鉄合金材が腐食しにくくなることが、塩水腐食試験後の食塩水の分析結果からも明らかになった。

以上の結果から、下地ニッケルめっき析出時に、適切な条件のパルス波を用いれば、結晶がち密で平滑なめっき膜が析出し、このためにニッケルめっきの上にパラジウムめっきを施しても、電位差に基づく素材の腐食が著しく抑制されることが分かった。銅合金材を用いためっき材に比較すると、耐食性はやや劣るため、実用上の効果は、リードフレームにめっきを施し、実際にICの組立を行った上で確認しなければならず、またパルス電流の周期の影響については、今後検討の予定であるが、本

研究内容は、鉄合金材へのパラジウムめっき皮膜の適用に向けて、前進する技術であると確信する。

4. 結 言

パラジウムめっき膜を鉄合金材に適用する上で、素材腐食が問題となっている。これを防止するため、パラジウムめっきの下地ニッケルめっきにパルス波を適用し、その効果について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) ニッケルめっき析出の平均電流密度を4A/dm²、パルス電流の周期を10ms一定とし、duty cycleを変化させた結果、9%の時にニッケルめっきは、ち密かつ平滑な結晶形態となることが分かった。
- (2) 平滑直流で析出させたニッケルめっき膜に比べて、duty cycle 9%のパルス電流を用いると、厚さ1μm程度でも、42合金材の腐食防止効果が著しく向上し、パラジウムめっきの下地めっきとして最適であることを見出した。
- (3) 本研究成果は、パラジウムめっき膜の鉄合金材への適用の可能性を示唆するものである。

(Received February 2, 1994; Accepted April 11, 1994)

文 献

- 1) 珍田 聡, 吉岡 修, 小泉良一; 表面技術, **44**, 1154 (1993)
- 2) 日本ブレーティング協会編; 実用めっき I, p.120 (積書店, 1983)
- 3) 鶴飼義一 他編; 表面技術総覧, p.311 (広信社, 1983)
- 4) 山下嗣人, 伊藤政昭; 金属表面技術, **39**, 219 (1988)
- 5) 岩城泰彦, 荒巻芳幸; 金属表面技術, **39**, 221 (1988)
- 6) B. Sutter, F. Mortier, M. A. Lorodre, J. Reby, G. Vasseus; Proc., Interfinish '84 (1984)
- 7) F. Mortier; Cetim-Informations, **72**, 21 (1981)