亜鉛めっきのホイスカー発生に及ぼす内部応力と結晶構造の影響

大河原 薫*, 室 井 良 一**

Influence of Internal Stress and Crystal Structure on Whisker Growth from Zinc Plating

Kaoru OHKAWARA* and Ryoichi MUROI**

In a zinc cyanide system, internal stress, lattice distortion, and carbon content of plating are related to one another. The value of these physical and metallurgical properties of plating decreased with an increase in the M ratio (NaCN/Zn) of the baths, and whiskers did not grow below a particular value (i. e. internal stress : 55 MPa ; lattice distortion : 0.25% ; carbon content : 0.06%).

High concentrations of cyanide in baths contribute to the role of the brightener and accelerate grain refinement and brightening of plating ; these concentrations did not increase the internal stress and lattice distortion, which significantly affects the inhibition of whisker growth.

The results of this work suggest a framework for zinc whisker growth.

Key Words : Zinc Plating, Whisker, Cyanide Baths, Internal Stress, Crystal Structure

1. 緒 言

亜鉛めっきは安価で耐食性に優れているが、ホイスカーが発生するという欠点がある。特に電気・電子機器分野では軽薄短小化が進み、シャーシやカバーなどに用いた場合は短絡障害の原因となることから、この分野ではニッケルめっきに移行しつつある。しかしコストや優れた耐食性の面から、ホイスカーの発生しない亜鉛めっきの出現が各産業界から熱望されている。

著者らはホイスカーの発生機構を解明する目的で、これまでに各種シアン浴組成から得られためっき皮膜中のC量と浴中のイオン平衡から算出される化学種濃度およびホイスカー発生有無との関係について検討し、すでに報告¹⁾してきた。その後、新たにめっき皮膜の内部応力、格子ひずみおよび結晶粒径(以下これらを皮膜特性と呼ぶ)に着目してホイスカー発生との関係について研究を進めてきた結果、いくつかの知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 めっき浴組成と電析条件

検討しためっき浴の組成および電析条件を表1に示す。

2. 2 C量測定と電析定数の算出

前報¹⁾に準じて求めた。

2. 3 内部応力測定

裏面にテフロンフィルムを貼付した長さ80mm、幅13mm、厚さ0.2mm、直径20mmのスパイラル状ステンレス板にアルカリ電解脱脂ならびにストライクニッケル処理後、表1の条件で電析を行ない、15分後の応力をスパイラルコントラクトメータ²⁾(山本鍍金試験器)にて求めた。

2. 4 格子ひずみおよび結晶粒径測定

200℃で24時間加熱して残留応力を除去した50×50×1.6mmの冷間圧延鋼板に表1の条件で電析を行ない、X線回折装置(日本電子JDX-3500)を使用して{10 $\bar{1}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 1}, {11 $\bar{2}$ 0}, {20 $\bar{2}$ 0}, {20 $\bar{2}$ 1}面の回折線からHall法³⁾によって格子ひずみおよび結晶粒径を求めた。

2. 5 皮膜表面およびホイスカーの形態観察

走査型電子顕微鏡(SEM:日本電子JSM-5410LV, JSM-6320F)により、めっき皮膜表面ならびにホイス

Table 1 Baths compositions and operating conditions.

NaCN	M Ratio (NaCN/Zn) : 2~3.2
NaOH	60, 75, 90 g/L
Zn	15, 20, 25 g/L
Brightener	3 mL/L (JASCO-J 1114)
Current density	3 A/dm ²
Baths temp.	30°C
Plating time	15 min

* 福島県ハイテクプラザ (〒963-0215 福島県郡山市待池台 1-12)
Fukushima Technology Centre (1-12, Machiikedai, Koriyama-shi, Fukushima 963-0215)
** (株)サンビックス (〒963-8061 福島県郡山市富久山町福原字長沼 13)
Sambix Co., Ltd. (13, Naganuma, Fukuhara, Fukuyama-machi, Koriyama-shi, Fukushima 963-8061)

Fig. 1 Relationship among baths composition, internal stress and whisker growth.

(a) NaOH : 60 g/L (b) NaOH : 75 g/L.
(c) NaOH : 90 g/L
□ whisker non-growth ■ whisker growth

カーの形態観察を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 ホイスクー発生に及ぼす皮膜特性の影響

図1に浴組成と内部応力およびホイスクー発生有無との関係を示す。今回得られた内部応力値はすべてが圧縮応力側であった。図1(a)はNaOHが60 g/Lの場合であり、M比(NaCN/Zn)が大きくなるにつれて内部応力は小さくなる傾向にあり、低い応力領域ではホイスクーが発生しないこと、Zn濃度には大きく依存しないことがわかった。NaOHが75(図1(b))および90(図1(c)) g/Lの場合も同程度の応力値であることから、NaOH

Fig. 2 Relationship among baths composition, lattice distortion and whisker growth.

(a) NaOH : 60 g/L (b) NaOH : 75 g/L
(c) NaOH : 90 g/L
□ whisker non-growth ■ whisker growth

濃度にも大きく依存しないことがわかった。

図2および図3には格子ひずみおよび結晶粒径との関連性を示したが、これらも図1と同様な傾向となり、M比が大きくなるほどこれらの値は小さくなってホイスクーが発生しないこと、Zn濃度やNaOH濃度には大きく依存しないことがわかった。

これら皮膜特性間の相関性について検討した結果を図4、5に示した。C量と格子ひずみ(図4)の間には強い正の相関が認められ、これらの特性値がある値を越えるとホイスクーが発生することがわかった。その値はC量が0.06%、格子ひずみが0.25%付近であった。また、M比が2.4以下の場合にはすべての試料にホイスクーが

Fig. 3 Relationship among baths composition, grain size and whisker growth.

(a) NaOH : 60 g/L (b) NaOH : 75 g/L

(c) NaOH : 90 g/L

□ whisker non-growth ■ whisker growth

発生したのに対して3.2の高M比側では全く発生しなかった。この結果からC量が格子ひずみに大きな影響を及ぼしていること、M比がホイスカー発生の抑止に参与していることがわかった。

Indrea ら⁴⁾やLindborg⁵⁾は各種浴から電析した亜鉛めっき品の格子ひずみについて検討しているが、前者はホイスカー発生との関係にまで言及しておらず、後者はホイスカー発生との間に相関性を見出せなかった。また、C量とホイスカー発生との関係についてはC量が多いほどホイスカーが発生しやすいことを定性的に述べた報告⁶⁾があるのみである。一連の実験でホイスカー発生有無の境界域が0.06%付近にあることがほぼ定量的に把

Fig. 4 Relationship among carbon content, lattice distortion and whisker growth.

○△□◇ whisker non-growth

●▲■◆ whisker growth

Fig. 5 Relationship among lattice distortion, internal stress and whisker growth.

○△□◇ whisker non-growth

●▲■◆ whisker growth

握できた。

格子ひずみと内部応力との関係を図5に示した。この両者にも正の相関が認められ、内部応力値55 MPa 付近がホイスカー発生有無の境界域であった。M比とホイスカー発生の傾向も図4と同様であった。これらの結果から格子ひずみが内部応力に影響を及ぼし、ここでもM比がホイスカー発生の抑止に参与していることがわかった。

内部応力とホイスカー発生有無との関連性について、Lindborg⁵⁾は内部応力が45 MPa 以下ではホイスカーが発生せず、55 MPa を越えると成長が速くなることを述べており、永井ら⁷⁾は60 MPa 以上でホイスカーが発生しやすいことを報告している。本稿での結果もこれらに極めて近い値であった。

図6には電析定数と結晶粒径およびM比との関係を示す。光沢剤を一定量(3 mL/L)添加したにもかかわらず、M比の増加すなわち相対的なシアン塩(シアン錯体およびシアンイオンの総称)濃度の増加につれて電析定数が小さく、かつ結晶粒径も小さくなることがわかった。光沢剤の微細化光沢化作用については、光沢剤が電極表

Fig. 6 Relationship among rate of electrodeposition, grain size and whisker growth.

○△□◇ whisker non-growth
●▲■◆ whisker growth

Fig. 7 SEM photograph of whisker from zinc plating.

面に吸着し、電析した金属原子の表面拡散および樹枝状結晶成長を抑えるとする Vermilyea⁸⁾ の考え方が一般的に受け入れられている。今回得られた光沢剤添加量が一定の場合での電析定数と結晶粒径の関係から、シアン塩も同様な微細化光沢化作用をすることがわかった。

3. 2 シアン塩の働きとホイスカー発生機構

上述したようにホイスカー発生に及ぼす皮膜特性の影響について調べた結果、それぞれの皮膜特性間で相関性が認められた。これをもとにシアン塩の働きとホイスカー発生機構を以下のように考察した。

皮膜の成長過程において、浴中に存在する光沢剤成分やシアン塩が活性な結晶成長点に吸着して結晶成長を抑制するとともに新たな結晶核の生成を促すことによって結晶の微細化・皮膜の光沢化が進行し、吸着成分は皮膜中に共析する。したがって皮膜中のC量が多くなるほど格子ひずみは大きくなって(図4)、内部応力は増大し(図5)、その結果、ひずみのエネルギーとして皮膜中に蓄積するものと考えられる。

シアン塩/光沢剤成分の相対的な存在割合はシアン塩の生成源であるNaCN添加量に依存するため、低M比側では小さく、高M比側では大きくなる。したがって、低M比側では光沢剤成分が微細化光沢化作用の主役となり、高M比側ではシアン塩がこれに近い働きをするものと考えられる。

光沢剤は長鎖アルキル誘導体が主成分であり、シアン塩と比較して分子サイズが大きくて分子中の炭素数も多いために、皮膜中に取り込まれると大きなひずみのエネルギーとして蓄積される。やがて内部応力の緩和や再結晶のために亜鉛原子が粒界を移動しようとする際、粒界に存在する光沢剤成分のために移動が妨げられる結果、原子は光沢剤成分が希薄なドメインに集中し、内部から押し出されるような形でホイスカーが成長するものと考えられる。このことはホイスカーのSEM像(図7)からもうかがえる。ホイスカー側面にはダイスから押し出されたようなスジ状痕が観察された。

Fig. 8 Influence of baths composition on carbon content.
□ whisker non-growth ■ whisker growth

一方、高M比側ではシアン塩が微細化光沢化の働きをするが、これらは分子サイズが小さくて分子中の炭素数も少ないために皮膜中に取り込まれても蓄積エネルギーが小さく、また同時に共析する光沢剤成分量も少ないと考えられることから、原子の粒界移動も容易で、応力緩和しやすいためにホイスカーは発生しないものと考えられる。

以上、高M比側におけるシアン塩の微細化光沢化作用がホイスカー発生の抑止に大きく関与していると考えしたが、もしシアン塩がこのような働きをせずに微細化光沢化作用が光沢剤だけによるものとしたら皮膜特性値は浴中の光沢剤濃度のみに比例することになる。図8はシアン塩濃度が0.37 mol/Lの中シアン浴(NaCN: 40 g/L, Zn: 20 g/L)に光沢剤を無添加または3 mL/L添加した場合、および約2倍量の0.79 mol/Lの高シアン浴(NaCN: 80 g/L, Zn: 25 g/L)に光沢剤を無添加または3 mL/L添加した場合のC量をそれぞれ比較したものである。中シアン浴では光沢剤添加の有無によってC量に大きな差が認められ、無添加時はC量が少なく

Fig. 9 SEM photographs of zinc platings.

- (a) medium cyanide bath without brightener
- (b) high cyanide bath without brightener
- (c) medium cyanide bath with brightener
- (d) high cyanide bath with brightener

でホイスカーが発生しないのに対し、添加時はC量が多くなってホイスカーが発生する。一方、高シアン浴では光沢剤添加の有無によらずにC量が少なくホイスカーも発生しない。これは、高シアン浴ではシアン塩が光沢剤の役割を分担して皮膜の微細化光沢化に関与するが、中シアン浴では光沢剤がその中心的役割を果たし、皮膜中のC量が多くなるためである。ちなみに、シアン塩を全く含まないジンケート浴では微細化光沢化作用はすべて光沢剤に負うためC量は極端に多く(C量: 0.5%⁶⁾)なり、極めてホイスカーの発生しやすい皮膜となる。このように皮膜中のC量はシアン塩と光沢剤の

Fig. 10 Orientation indexes of zinc platings.

(a) without brightener (b) with brightener

濃度バランスによって決まり、光沢剤濃度のみに比例するものではないことは明白である。

以上、皮膜特性としてC量を例にとって報告したが、格子ひずみや内部応力なども全く同様な傾向を示した。これらの結果は前述のシアン塩の微細化光沢化作用によるホイスカー発生抑止の考え方を支持するものである。

中シアン浴ならびに高シアン浴から得られためっき皮膜のSEM像を図9に示し、X線回折によるこれらの配向指数⁹⁾を図10に示した。光沢剤無添加の中シアン浴ではすでに報告された結果^{10),11)}と同様に、{11 $\bar{2}$ 0}面が優先配向した大きな結晶粒である(図9(a), 図10(a))のに対し、光沢剤無添加の高シアン浴ではあたかも光沢剤を添加したかのように結晶の微細化が進行して、顕著な優先配向の少ない結晶形態であった(図9(b), 図10(b))。一方、光沢剤添加浴では結晶の微細化がさらに進行し(図9(c), 図9(d))、{11 $\bar{2}$ 0}面の配向指数は光沢剤無添加浴よりもさらに小さくなって逆に{10 $\bar{1}$ 0}面が大きくなる傾向にあった(図10(b))。この場合でも高シアン浴の方がその変化が顕著であることから、シアン塩による微細化光沢化の働きが容易に理解できる。

図11には1例としてNaOHが60 g/L、光沢剤が3 mL/Lの時のシアン塩濃度と格子ひずみおよびホイスカー発生有無との関係を示した。いずれの直線も浴中のシアン塩濃度が高くなるほど格子ひずみは低くなって高濃度域ではホイスカーは発生しなかった。NaOHが75および90 g/Lの時も同様な傾向となり、また他の皮膜特性の場合も同様な負の相関が認められることから、浴

Fig. 11 Relationship among concentrations of cyanide salts, lattice distortion and whisker growth.

□ whisker non-growth ■ whisker growth

中のシアン塩濃度が高くなるにつれて微細化光沢化の働きがより活発・頻繁になり、その結果として各皮膜特性値が小さくなってホイスカー発生に対する抑止効果が現れるものと考察できる。

現在、地球環境の観点からジンケート浴を始めとした非シアン浴への移行が求められている。しかし、短絡障害の原因となるホイスカー発生を抑止するにはシアン浴に頼らざるを得ないのが実情である。今回の研究結果から、ホイスカー発生の主要因は炭素数の多い長鎖アルキル誘導体である光沢剤が電析皮膜中に取り込まれて大きなひずみのエネルギーとして蓄積されるためであることがわかった。一方、高シアン浴ではシアン塩が光沢剤の役割を分担し、ひずみエネルギーの少ない皮膜が得られるためにホイスカーの発生が抑止できる。このことからジンケート浴のような非シアン浴においてもひずみのエネルギーが小さくなるような錯化剤や低分子量の光沢剤を適宜選ぶことによって、ホイスカーの発生が抑止できるものと考えられる。本稿が非シアンによるホイスカー抑止浴開発の一助になることを期待したい。

4. 結 言

今回の研究により次のようなことがわかった。

- (1) C 量、内部応力および格子ひずみの皮膜特性の間にそれぞれ正の相関が認められた。

(2) 高い M 比(高シアン塩濃度)浴でめっきするほど各皮膜特性値は小さくなり、ある値以下ではホイスカーは発生しなかった。

(3) ホイスカー発生有無のおおよその境界域はそれぞれ C 量が 0.06%, 格子ひずみが 0.25%, 内部応力が 55 MPa 付近であった。

(4) M 比が増加するにつれて電析定数は低下し、結晶粒径の微細化が進行した。

(5) 光沢剤を添加しない中・高シアン浴および光沢剤を添加した中・高シアン浴から得られためっき皮膜の各皮膜特性値の大小、シアン塩濃度と各皮膜特性値との関係、結晶粒径および配向指数などの結果から、シアン塩が高濃度の領域では結晶の微細化、皮膜の光沢化に対する働きがより活発・頻繁になり、その結果皮膜特性値が小さくなってホイスカー発生に対する抑止効果が現れることがわかった。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、いろいろとご指導・ご助言を頂いた東京都立大学 渡邊徹助教授に深く感謝いたします。

(Received January 18, 2000 ; Accepted April 18, 2000)

文 献

- 1) 大河原薫, 室井良一; 表面技術, 49, 502 (1998)
- 2) JIS H 8626-1995
- 3) W. H. Hall; *Proc. Phys. Soc.*, A 62, 741 (1949)
- 4) E. Indrea, C. Dumitru, E. Grünwald; *Galvanotechnik*, 86, 412 (1995)
- 5) U. Lindborg; *Met. Trans.*, 6 A, 1581 (1975)
- 6) 森本啓仁, 小林英二; 実務表面技術, 35, 474 (1988)
- 7) 永井 武, 名取勝英, 古沢 孝; 日本金属学会誌, 53, 303 (1989)
- 8) D. A. Vermilyea; *J. Electrochem. Soc.*, 106, 66 (1959)
- 9) K. S. Willson, J. A. Rogers; *Electroplaters Soc.*, 51, 92 (1964)
- 10) U. Lindborg, S. Ramsin, L. Lind, L. Revay; *Plating*, 61, 1111 (1974)
- 11) 根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行; 金属表面技術, 31, 244 (1980)