

## 論文

## 電子部品用ホウ素フリーニッケルめっきの開発

浦崎 香織里<sup>\*1)</sup> 竹村 昌太<sup>\*1)</sup> 桑原 聡士<sup>\*1)</sup> 土井 正<sup>\*1)</sup>

## Development of boron free nickel electroplating for electronic components

Kaori Urasaki<sup>\*1)</sup>, Shota Takemura<sup>\*1)</sup>, Satoshi Kuwahara<sup>\*1)</sup>, Tadashi Doi<sup>\*1)</sup>

In general, the plating for electronic components is a duplex plating process consisting of nickel plating as under-coat and gold plating as top-coat. The nickel plating bath called "nickel sulfamate plating bath" is used for under-coat plating but the sulfamate bath contains boric acid. In recent years, boron free nickel plating bath is required in Japan, because boron became subject to the effluent regulation. On the other hand, for decorative plating, boron free nickel plating bath called "citric acid bath" was developed. This bath uses citric acid as an alternative to boric acid. The citric acid bath has already been launched for some plating industries in Japan. Aiming at an expansion of industrial application of the citric acid bath, we proposed to apply the nickel electroplating using the citric acid bath as an under-coat for gold plating of electronic components. Generally the high speed electroplating method (hoop plating) is conducted under higher cathode current density than that of decorative plating. In this study, surface properties and corrosion resistances of gold plating undercoated by the citric acid bath and the sulfamate bath were examined. As a result, it was found that the nickel plating by citric acid bath gave better corrosion resistance for gold plating than that of the sulfamate bath. That might be due to the difference in under-coat nickel surface properties between both.

キーワード：電気ニッケルめっき, 環境低負荷型, ホウ素フリー, 電子部品用めっき

Keywords : Nickel electroplating, Low environmental road, Boron free, Plating for electronic components

## 1. はじめに

めっき技術はエレクトロニクスおよび自動車産業などの発展を支える要素技術のひとつであり, これまでに数多くの優れためっき関連技術が実用化されてきた。近年においては, 電子部品の微細化および製造における環境対策の必要性から, 環境低負荷で薄膜かつ高機能なめっき技術が求められている。電子部品用めっきのうち, 接点部品に使用するめっきは, リールtoリール方式のフープめっきとよばれる高速連続めっき法が主流であり, 加工速度は0.5 m/minの低速から15 m/minの高速まで設備条件や要求品質などにより様々ではあるものの<sup>(1)</sup>, 生産性向上のためのさらなる高速化が求められている。

電子部品へのめっきには, 金などの素材が最上層のめっき皮膜に素材金属の拡散を防止するための下地めっきとしてニッケルめっきが用いられている。高速用ニッケルめっきには, 高電流密度で使用可能なスルファミン酸浴が主流である。スルファミン酸浴は, 電着応力が低く柔軟性に優れためっき皮膜を形成するといった特徴を有するものの, 皮膜表面上に水素ガスが停留することによって生じる電着不良(通常, 「ピット」とよばれる)外観不良を引き起こす。そのため, 工業的にはピット防止剤を添加する<sup>(2)</sup>。ピット

防止剤は, 皮膜の表面張力を低下させて水素の吸着を抑制することでピットの発生を防止するものであるが, これに含まれる硫黄成分などがニッケル皮膜中に共析することにより, 皮膜の耐食性が低下する<sup>(3)</sup>。

一方, めっき浴中でニッケルを安定的に電析するには, 浴のpHを一定に保つことが重要であり, pH緩衝剤としてホウ酸が用いられている。しかしながら, 2001年に水質汚濁防止法施行令の一部が改正され, ホウ素が排水規制対象物に指定されたことにより, ホウ素フリー化が求められるようになった。これに対応するため, 都産技研で世界初のホウ素フリーニッケルめっき浴(クエン酸ニッケルめっき浴)を開発し<sup>(4)</sup>, 表面粗さや硬さなどの皮膜物性が従来浴(ワット浴)よりも優れていることを見いだした<sup>(5)</sup>。また, 電気めっき業における暫定排水規制値が, 2013年度の改正により50 mg/lから40 mg/l<sup>(6)</sup>(暫定期間: 2013年7月1日~2016年7月1日)に強化され, 今後もホウ素フリーめっき浴の重要性が高くなることが予想される。

本研究では, クエン酸ニッケルめっきの工業的用途拡大を図り, その優れた皮膜物性を活かし, 添加剤なしで電子部品用下地めっきに適用することを目的とし, 組成および皮膜物性などについて検討した。

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) 表面技術グループ

## 2. 実験方法

2.1 回転型めっき法による試料作製 本研究では、高速めっき法のモデル法として、回転型めっき装置（株）山本鍍金試験器製）を用いた（図1）。回転型めっきは、一定の電流密度において円形陰極板（被めっき板）を一定速度で回転させながらめっきを行う方法であり、円形陰極板の回転速度を移動速度とみなすことができる。また、一定の電流密度でめっきを行うため、均一な厚さのめっき皮膜が得られる。一般的なフープめっきの移動速度は0.5~15.0 m/min<sup>(1)</sup>であることから、本研究では、移動速度を4.6~23.4 m/minの範囲とみなせる回転数：150 rpmにて実験を行った。銅製の円形陰極板（64 mmφ）を用いて、アルカリ電解脱脂および希硫酸による酸活性を行った後、回転型めっき法によりニッケルめっきおよび金めっき（下地：ニッケルめっき、

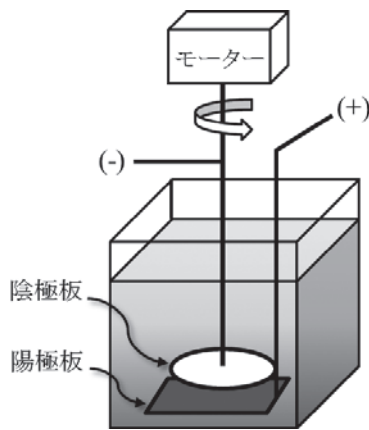


図1. 回転型めっき装置<sup>(7)</sup>

表1. めっき組成および条件<sup>(7)</sup>

(a) ニッケルめっき		
	高速用クエン酸浴 <sup>(8)</sup>	従来浴
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1.24 mol/l	-
(H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni · 4H <sub>2</sub> O	-	1.24 mol/l
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.02 mol/l	0.02 mol/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	-	0.46 mol/l
Na <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O(COO) <sub>3</sub> )	0.46 mol/l	-
pH	4.0	4.0
浴温度	50°C	50°C
電流密度	20 A/dm <sup>2</sup>	20 A/dm <sup>2</sup>
陽極	Ni plate	Ni plate
めっき厚さ	3 μm	3 μm
(b) 金めっき		
K[Au(CN) <sub>2</sub> ]	0.047 mol/l	
Citric acid hydrate	0.35 mol/l	
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1.0 × 10 <sup>-3</sup> mol/l	
pH	4.0	
浴温度	50°C	
電流密度	2 A/dm <sup>2</sup>	
陽極	Pt/Ti plate	
めっき厚さ	0.05-0.5 μm	

上層：金めっき）を行った。実験に使用しためっき浴の組成を表1に示す。ニッケルめっきはスルファミン酸浴（以下、「従来浴」とする）および高速用クエン酸浴を用いた。高速用クエン酸浴は、従来浴のスルファミン酸ニッケルを硫酸ニッケルに、ホウ酸をクエン酸に置き換えて作製したものである。ピット防止剤等の添加剤は加えず、無添加浴のめっき浴にて実験を行った。また、金めっきは、電流密度が比較的高い範囲で使用可能な弱酸性浴で、一般的な装飾用金めっき浴よりも金の濃度を高めた浴とした。

2.2 電流効率の算出方法 実験で用いたニッケルおよび金めっきの電流効率を、以下の式から算出した。

$$D_k (\text{A/dm}^2) = \frac{\text{膜厚} (\mu\text{m})}{\frac{S (\mu\text{m/min}) \times \text{めっき時間} (\text{sec})}{60} \times \frac{\text{電流効率} (\%)}{100}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{電流効率} (\%) = \frac{\text{膜厚} (\mu\text{m}) \times 60}{D_k (\text{A/dm}^2) \times S (\mu\text{m/min}) \times \text{めっき時間} (\text{sec})} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$D_k$  : 陰極電流密度

$S$  : 陰極電流密度100%において1 dm<sup>2</sup>あたり1 Aの電気を流した場合の金属の析出速度  
 $(S_{\text{Ni}} = 0.206^{(3)}, S_{\text{Au}} = 0.634^{(3)})$

2.3 めっき皮膜の耐食性評価 コネクタ用めっきの特性として耐食性は重要な項目の一つである。めっき皮膜の耐食性を調べるため、中性塩水噴霧試験による腐食促進試験を行った。装置は塩水噴霧試験機（STP-110、スガ試験機（株）製）を用い、JIS H8502：1999に準じて、連続24時間噴霧にて試験を行った。なお、一般的な接点部品の金めっき厚さは0.05~0.5 μm<sup>(9)</sup>であることから、ニッケルめっき厚さ3 μmに金めっき厚さ0.05 μm（薄膜）および0.5 μm（厚膜）施した試料を用いた。

2.4 めっき皮膜の物性評価 ニッケルめっきの表面形態を調べるため、走査型電子顕微鏡：SEM（JSM-6610LA、日本電子（株）製）により、加速電圧15 kVにて直接ニッケルめっき皮膜の観察を行った。ニッケルめっきおよび金めっきの表面粗さは、共焦点レーザー顕微鏡（LEXT OLS4000、オリンパス（株）製）を用いて、線粗さ測定により求めた。なお線粗さは、JIS B 0651：2001のパラメーターを用い、カットオフ比： $\lambda_c / \lambda_s = 250 \mu\text{m} / 2.5 \mu\text{m} = 100$ （ $\lambda_c$ ：高域カットオフ値、 $\lambda_s$ ：低域カットオフ値）、測定長さは1.25 mmとして算出した。また、ニッケルめっき皮膜の配向性を薄膜材料結晶性解析X線回折装置：XRD（X'Pert PRO、PANalytical社製）を用いて調べた。測定条件は、管電圧40 kV、管電流30 mA、40-80°の範囲をスキャン速度5°/minとした。

## 3. 結果と考察

3.1 めっき外観 高速クエン酸浴および従来浴を用いて作製したニッケルめっき下地に0.05 μmの金めっきを施した試料の外観写真を図2に示す。図2（b）の従来浴の皮膜にピットが認められたのに対し、図2（a）クエン酸浴ではピッ

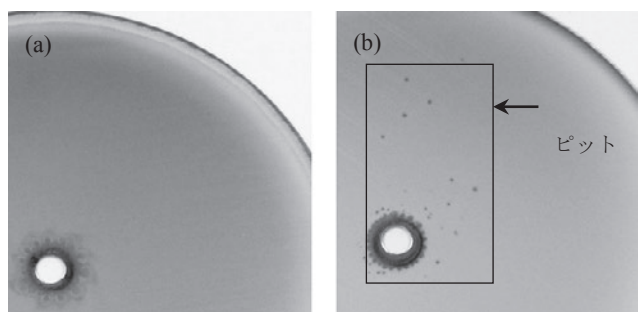


図2. 金めっき皮膜の外観<sup>(7)</sup>  
下地ニッケルめっき: (a) 高速用クエン酸浴, (b) 従来浴

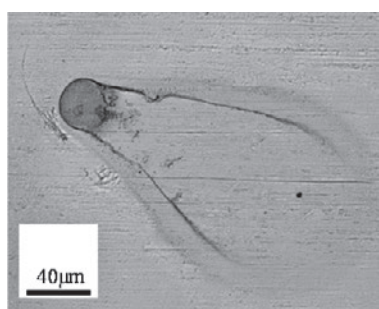


図3. 従来浴で発生したピット<sup>(7)</sup>

トのない良好な外観が得られた。図3に示したピットの拡大写真から、ピットは水素の吸着によりめっき反応が抑制されたことによる外観不良であることがわかる。また、ピットの発生は、円型陰極板の中心付近の回転による移動速度が遅い部分ほど多く認められた。従来浴は、金属塩としてのニッケル濃度が高濃度に設計されているため、粘性が高く、ピットを生じやすい。そのため、工業的には、界面活性剤などを添加し、ピットの発生を抑制している<sup>(2)</sup>。この結果から、高速用クエン酸浴では無添加浴でもピットが発生しない優れた特性を有することが認められた。

**3. 2 めっきの電流効率** ニッケルめっきの電流効率を2.2の式(2)から算出した結果、高速用クエン酸浴は80%であり、従来浴は84%であった。ホウ酸を用いたニッケルめっきは水和ニッケルイオン ( $[\text{Ni}(\text{OH})_2]^{2+}$ ) からの電析反応といわれている。一方、クエン酸を用いたニッケルめっきはそれとは異なる電析反応と考えられる。クエン酸は金属イオンと錯形成することが知られている。クエン酸-ニッケル錯体は、その構造については明らかではないものの、クエン酸-ニッケル錯塩水溶液の分析などの報告<sup>(10)</sup>から、pH 4でニッケル-クエン酸=1:1で配位している<sup>(11)</sup>。よって、クエン酸浴中で、クエン酸ニッケル錯体が形成されると推察できる。しかしながら、クエン酸浴中のニッケルイオン濃度はクエン酸濃度に比べて過剰であるため、大部分は水和ニッケルイオンから電析するものの、一部がクエン酸ニッケル錯体から電析するため、ニッケルの析出電位は卑に移行する(電析しにくくなる)。そのため、クエン酸浴の電流効率が低下したものと推察される。

**3. 3 金めっき皮膜の耐食性** 高速用クエン酸浴および

従来浴を用いた下地ニッケルめっきに施した金めっきの中性塩水噴霧試験後の外観写真を図4に示す。薄膜(0.05 μm)では、高速用クエン酸浴の腐食の程度(図4(a))が従来浴(図4(c))よりも明らかに小さいことから耐食性が良好であるといえる。この結果から、下地ニッケルめっきに高速用クエン酸浴を用いて作製した金めっきは、薄膜でも耐食性に優れた皮膜を形成することが示された。

**3. 4 めっき皮膜の特性** 高速用クエン酸浴および従来浴を用いて作製したニッケルめっき皮膜のSEM写真を図5に示す。観察箇所は、移動速度14 m/minとなる部位を対象とした。SEM写真から、高速用クエン酸浴はニッケルの結晶粒子が従来浴よりも小さく、微細な皮膜を形成することが確認された。次に、レーザー顕微鏡によるめっき皮膜の線粗さ測定結果を図6に示す。測定試料は、(a)下地ニッケルめっきのみ3 μm、(b)金めっき0.05 μm、(c)金めっき0.5 μmの3種類を用い、それぞれの平均粗さ: Raを算出した。図6(a)のニッケルめっきにおいて、高速用クエン酸浴の表面粗さは従来浴よりも小さく、上述したSEMによる表面形態観察結果と同様の結果であった。また、図6(b)および図6(c)の金めっき皮膜においても、下地めっきに高速用クエン浴を用いた金めっき皮膜の表面粗さは従来浴によるものよりも小さくなることを確認された。

**3. 5 ニッケルめっき皮膜の配向性** クエン酸浴および従来浴のニッケルめっき皮膜のXRD測定結果を図7に示す。クエン酸浴によるめっき皮膜は、 $2\theta=45^\circ$ にNiの結晶に起因する(111)面、 $2\theta=52^\circ$ に(200)面、 $2\theta=76^\circ$ (220)面に回折ピークが確認され、結晶質であった。一方、従来浴では、 $2\theta=45^\circ$ に(111)面、 $2\theta=52^\circ$ に(200)面に回折ピークが確

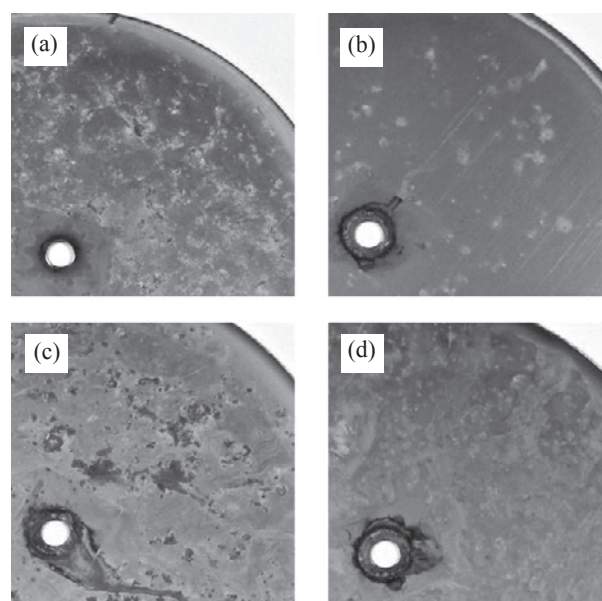


図4. 塩水噴霧試験結果<sup>(7)</sup>

- (a) Auめっき0.05 μm, 下地Niめっき: 高速用クエン酸浴3 μm
- (b) Auめっき0.5 μm, 下地Niめっき: 高速用クエン酸浴3 μm
- (c) Auめっき0.05 μm, 下地Niめっき: 従来浴3 μm
- (d) Auめっき0.5 μm, 下地Niめっき: 従来浴3 μm

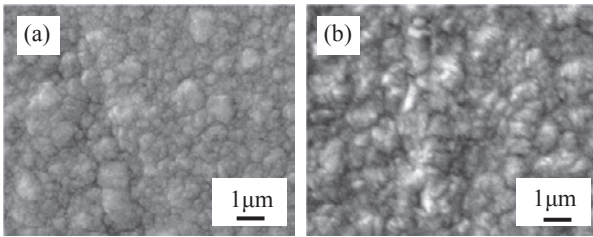


図5. ニッケルめっき皮膜のSEM写真<sup>(7)</sup>  
(a) 高速用クエン酸浴 (b) 従来浴

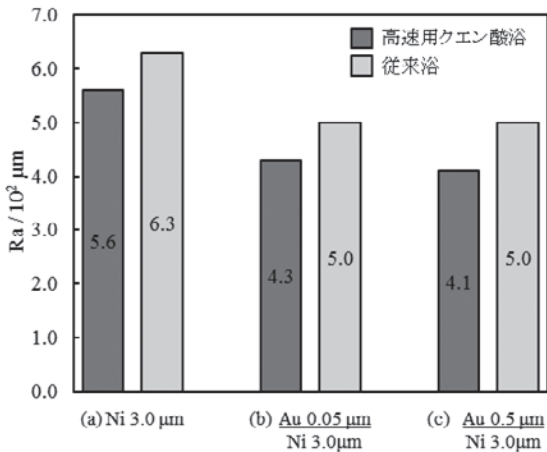


図6. レーザー顕微鏡による粗さ測定結果<sup>(7)</sup>

認められ、 $2\theta=76^\circ$ には回折ピークは認められなかった。この結果から、両浴のニッケルめっきにおいて、ニッケルの配向性が異なることが示された。

3.6 皮膜特性の違い クエン酸浴によるニッケルめっきは従来浴に比べて表面粗さが小さい微細な皮膜であり、耐食性が良好であった。また、XRDの結果から、高速用クエン酸浴によるニッケルめっきは従来浴に比べてランダム

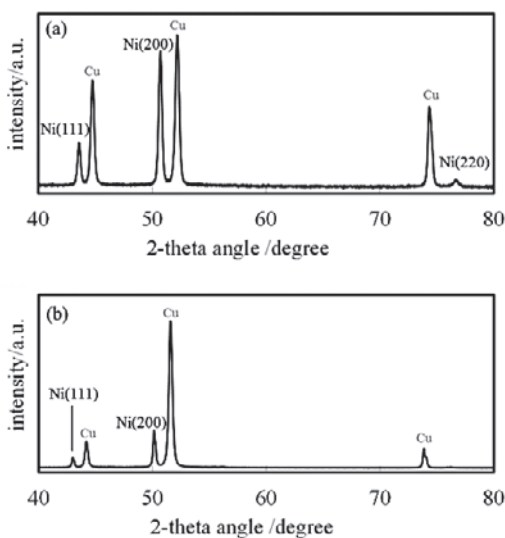


図7. ニッケルめっき皮膜のXRD測定結果<sup>(7)</sup>  
(a) 高速用クエン酸浴 (b) 従来浴

に結晶成長していることが示された。高速用クエン酸浴では、クエン酸がニッケルイオンと錯体形成するため、浴中のニッケル金属イオン濃度が低下することにより、電析しにくくなる。よって、3.2に述べたように電流効率低下するものの、ニッケルはランダムな配向性となり、表面粗さの小さい微細な皮膜を形成したと考えられる。このことから、下地ニッケルめっきに高速用クエン酸浴を用いた系は、従来法よりも耐食性の高い金めっき皮膜を形成したと考えられる。

#### 4. まとめ

クエン酸浴の電子部品めっきへの適用について検討を行った結果、以下のことがわかった。

- (1) 回転型めっき法により、添加剤なしの高速用クエン酸浴および従来浴によるニッケルめっきを下地とした金めっき皮膜を作製したところ、従来浴によるめっき皮膜にピットが発生したが、高速用クエン酸浴ではピットの発生がない外観良好な皮膜を形成できた。
- (2) 下地めっきに高速用クエン酸浴を用いた薄膜金めっきの耐食性は、従来浴によるものと比較して優れており、よって、金めっき皮膜の薄膜化が期待される。
- (3) 両浴の耐食性の違いは、ニッケルめっきの表面粗さおよびニッケル配向性に起因すると推察した。

(平成27年7月14日受付, 平成27年8月12日再受付)

#### 文 献

- (1)「<工程・種類・用途別>めっき最新技術～メカニズムの考察と品質向上～」, 情報機構, pp.590-591 (2006)
- (2)「現代めっき教本」, 電気鍍金研究会, pp.206-209 (2011)
- (3)「二級技能士コースめっき科(選択・電気めっき作業法)」, 職業能力開発総合大学校能力開発研究センター編, (財)職業訓練教材研究会, pp.165-167 (2000)
- (4)土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一:「電気ニッケルめっき浴」, 特許3261676号 (2001)
- (5)K. Urasaki, T. Kajiyama, K. Mizumoto, T. Doi, T. Yamashita: "Influence of metal impurities on the nickel electrodeposition in citric acid bath", *Advances in Applied Surface Engineering*, p.90 (2011)
- (6)ほう素, ふっ素及び硝酸性窒素等に係る暫定排水基準, 環境省, <http://www.env.go.jp/> (2015.03.01)
- (7)浦崎香織里, 土井正:「環境低負荷型クエン酸ニッケルめっきの電子部品用下地めっきへの適用」, *材料の科学と工学*, Vol.52, No.3, pp.94-98 (2015)
- (8)浦崎香織里, 土井正:「ニッケルめっき液, めっき液の製造方法および電気めっき方法」, 特開2015-004094号公報 (2015)
- (9)高萩泰:「接触電子部品の性能評価と高度化技術(第3報)」, 茨城県工業技術センター研究報告, 第19号, pp.38-42 (1990)
- (10)M. Bobtelsky and J. Jordan: "The metallic complexes of tartrates and citrates, their structure and behavior in dilute solutions. I. the cupric and nickelous complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.67, No.10, pp.1824-1831 (1945)
- (11)石川正巳:「ニッケル-クエン酸めっき浴におけるニッケル-クエン酸の錯平衡」, *表面技術*, Vol.40, No.11, pp.1266-1271 (1989)