平滑性の向上を目指した Ni-W めっき膜

電子技術部 電子材料グループ 安 井 学 黒 内 正 仁 金 子 智

Ni-W めっき膜は耐食性や耐熱性、硬さに優れている反面、表面にこぶ状の異常析出が生じ易く、めっき膜に求められる平滑性が得られない。そこで、我々は金属イオン濃度の総和を増やすことにより、平坦な Ni-W めっき膜を形成する技術を開発した。しかし、同時に金属イオン濃度の総和の増加が Ni-W めっき膜の耐食性に必要な W 含有率を下げることも明らかになった。Ni-W めっき膜の耐食性を維持するため、Ni-W めっき膜の W 含有率を維持する必要がある。金属イオン濃度の総和を増やすことなく、W の析出に必要な水素を発生させつつ、陰極表面から吸着水素ガスをすぐに取り除くことを提案する。

キーワード: Ni-W めっき膜, 金属イオン濃度, 平坦性, W 含有率, 水素

1 はじめに

RoHS 指令により耐食性めっきの代表例である 6 価クロムめっきの使用が難しくなり、その代替え材料として検討されている Ni-W めっき膜 ¹⁾ (Ni-W 膜) は、耐食性に加えて、耐熱性や硬さに優れている. しかし、Ni-W 膜ではこぶ状にめっき膜が成長し易く、めっき膜に求められる平滑性が得られない. そこで、本稿では Ni-W めっき液組成を変化させて、Ni-W 膜の平滑化を検討し、その結果について報告する.

2 実験方法

表 1 に示す割合にて、Ni-W めっき液としてスルファミン酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、クエン酸アンモニウム、ギ酸ナトリウムを純水に溶解させた。Ni-W めっき液全体の金属イオン濃度の総和は、従来から研究されている $0.4M^{1.2}$ から 1.0M までである。

スルファミン酸ニッケルから得られる Ni イオンとタングステン酸ナトリウムから得られる W イオンを合せた金属濃度は同じ割合とした. クエン酸アンモニウムは Ni イオンと W イオンに金属錯体を形成させるために使用する.また, 陽極において, 有機錯化剤であるクエン酸アンモニ

ウムの分解を抑制する添加剤として、ギ酸ナトリウムを使用する 3 .

陽極板には SUS304 を,陰極板には Cu 板(山本鍍金試験器,ミニテストピース)を用いた.陽極板の面積は 70cm^2 ,陰極板の面積は 10cm^2 であった.陽極と陰極の距離は 2 cm に固定した.スルファミン酸ニッケルの分解を抑制するため,めっき浴の温度は 60° Cに設定した.Ni-Wの厚膜形成には,高電流密度が必要であり,焼けが生じない電流密度である 1200A/m^2 と 1500A/m^2 を用いた.Ni-Wめっきの電流効率を評価するために,浴電圧を測定した.めっき時間は 5 分間であった.

Ni-W 膜中の W 含有率は耐食性に影響を与えるため、エネルギー分散型蛍光 X線分析装置(XGT-5000WR、㈱堀場製作所製)を用いて Ni-W 膜の W 含有率を測定した.また、電子顕微鏡(XL-30Sirion、日本エフイー・アイ㈱製)を用いて表面観察を行った。そして、触針式段差計(Veeco Dektak-3030ST、Kosaka ET4000AKR)を用いて、Ni-W 膜の表面形状と表面粗さ(Ra)を測定した。Ra の測定ヵ所は 4 ヵ所であった。触針の先端径は 2μm であった。更に X 線回折(XRD; Philips X'Pert-PRO)を用いて、Ni-W 膜の結晶性を評価した。

| ± 1 | Ø 3.1° 117 | 1.2. | き液の組成 |
|-------------|------------|------|-------|
| | | | |

| 試験片名 | 試験片1 | 試験片2 | 試験片3 | 試験片4 | 試験片5 |
|------------------|------|------|------|------|------|
| 金属イオン濃度の総和(M) | 0.40 | 0.50 | 0.60 | 0.70 | 1.0 |
| スルファミン酸ニッケル (M) | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.50 |
| タングステン酸ナトリウム (M) | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.50 |
| クエン酸アンモニウム (M) | 0.20 | 0.50 | 0.60 | 0.70 | 1.0 |
| ギ酸ナトリウム (M) | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.50 |

3 結果と考察

3. 1 金属イオン濃度の総和が Ni-W 膜の表面形状と組成に与える影響

図 1 にめっき液中の金属イオン濃度の総和に合わせた Ni-W 膜の W 含有率の変化を示す. めっき液中の金属イオン濃度の総和の増加に伴い, Ni-W 膜の W 含有率は減少し, 0.7M 以上では W 含有率は12at%まで減少した.

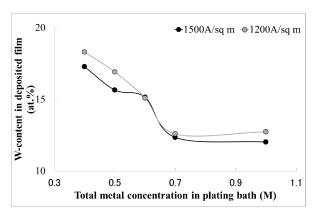


図 1 金属イオン濃度の総和と Ni-W 膜の W 含有率との 関係 (JJAP,56,01AB04(2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

一方,図2にNi-W めっき液の金属イオン濃度の総和とNi-W 膜の厚み,浴電圧の関係を示す.めっき時間は5分である.Ni-W 膜の厚みは,1200 A/m^2 では2.6 μ m から2.9 μ m,1500 A/m^2 では3.3 μ m から3.7 μ m であった.最小二乗法により,Ni-W 膜の厚みを直線近似した結果,両電流密度において,Ni-W めっき液の金属イオン濃度の総和の増加に合わせてNi-W 膜の厚みが増加した.

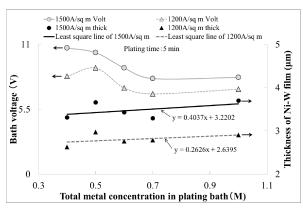


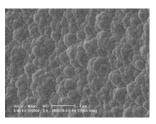
図2 Ni-W めっき液の金属イオン濃度の総和と Ni-W 膜の厚み, 浴電圧の関係 (JJAP,56,01AB04(2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

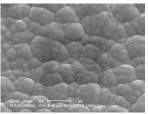
具体的には, 0.4M で得た Ni-W 膜の厚みに比べて, 1.0 M で得た Ni-W 膜の厚みは約 10%増加した. Ni-W 膜の厚みの増加は電流効率の改善を示すことから, Ni-W めっき

液の金属イオン濃度の総和の増加は電流効率を改善すると考えられる。そして、電流効率の改善は水素ガス発生を阻害する ⁴ことから、Ni-W めっき液の金属イオン濃度の総和の増加は水素ガス発生を阻害すると考えられる。また、めっき液中の金属イオン濃度の総和の増加に伴って、浴電圧が減少したことから、電流効率の改善によって水の電気分解に使用できる電気エネルギーは減少すると考えられる。

W はニッケルと水素と共析するという仮説 ^{4,5}に基づいて、電流効率の改善が水素発生を抑制し、水素発生の減少が Ni-W 膜内の W 含有率を低下させたと筆者らは考えた. Ni-W 膜中の W 含有率を維持するために、めっき液中の金属イオン濃度の総和を下げる必要がある.

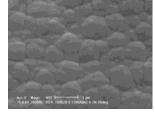
1200 A/cm²の電流蜜度で金属イオン濃度の総和の異なるめっき液から析出させた Ni-W 膜の SEM 写真を図 3 に示す. 金属イオン濃度の総和が増加するに従い Ni-W 膜の表面が粗い表面から滑らかな表面に変化した.

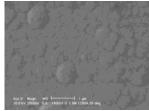




金属イオン濃度: 0.4M

金属イオン濃度: 0.6M





金属イオン濃度: 0.7M 金属イオン濃度: 1.0M 図 3 金属イオン濃度の総和の異なるめっき液から析出させた Ni-W 膜の SEM 写真 (JJAP,56,01AB04(2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

SEM 写真を定量的に評価するため、金属イオン濃度の総和に対する表面粗さ (Ra) の変化を図 4 に示す. 金属イオン濃度の総和の増加が Ni-W 膜を平坦化した. また、電流密度の増加によって Ra は大きくなった. Ni-W 膜の Ra の発生メカニズムを次のように考えている. めっきを阻害された陰極表面に水素ガスが吸着し、電流集中効果により、容易に陰極表面のめっき部分は凸形状を形成する. 更に、水素が脱離した部分がめっきされる. このような水素ガスの吸着・脱離、めっきが繰り返されることにより、粗いめっき面が形成される. そのため、水素発生を抑制する金属イオン濃度の総和の増加は平坦なめっき面の形成に効果がある.

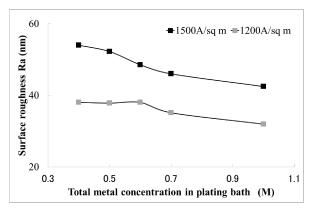


図4 金属イオン濃度の総和に対する Ra の変化(JJAP,56,01AB04(2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

以上のように、金属イオン濃度の総和の増加は面粗さを 改善させた反面、水素ガス発生を減らすため、水素ガス発生と共に析出する W⁶⁾の含有率を低下させた。平坦でかつ W 含有率を維持した Ni-W 膜を得るために、十分な量の 水素ガスを発生させながら、すぐに陰極表面から水素ガス を取り除く必要がある。具体的には、金属イオン濃度の総 和を増やすことなく、水素発生を維持しつつ、揺動機構の ような機械的動作を用いて陰極表面からすぐに水素ガスを 除去する手法が考えられる。

3. 2 Ni-W膜の結晶構造

金属イオン濃度の総和が異なる各めっき液から得た Ni-W 膜の X 線回折パターンを図 5 に示す. ICDD のデータベースから 43.3 度と 50.4 度と付近のピークは Cu(111) と Cu(200)に該当する. 43.5 度付近のプロードなピークに現れたスペクトルは Ni(111)と推定される. バルク材の Ni(111)に比べて、Ni-W 膜の Ni(111)は低角側に現れた. Ni-W 膜の W 含有率が増加することにより、Ni(111)のピークが 43.52 度から 43.48 度に移動した. 先行研究 ⁷⁾では、W 原子が fcc-Ni 結晶に溶け込んだ置換型固溶体であることを報告している. fcc-Ni(111)のピークに加えて、ブロードなピークを示すこのめっき膜は fcc-Ni-W 置換型固溶体とアモルファスの中間に介在する結晶構造を持つと考えられる.

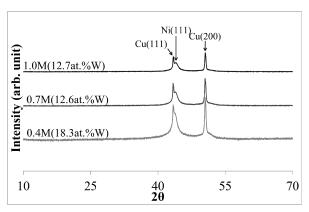


図 5 金属イオン濃度の総和が異なる各めっき液から得た Ni-W 膜の X 線回折パターン (JJAP,56,01AB04 (2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

4 まとめ

金属イオン濃度の総和の増加に伴い電流効率が改善し、Ni-W 膜表面を平坦にできた.しかし、Ni-W 膜中の W 含有率が低下した.耐食性を維持するために、Ni-W 膜の W 含有率を維持する必要がある.金属イオン濃度の総和を増やすことなく、W の析出に必要な水素を発生させつつ、陰極表面から吸着水素ガスをすぐに取り除くことを提案する.

文献

- 森河務,中出卓男,佐藤幸弘,横井昌幸,石田幸平, 表面技術,50,1169 (1999).
- 早田慎一朗,大上悟,中野博昭,高橋武寛;鉄と鋼, 100,1391 (2014).
- 3) 特願平 10-37505.
- 4) 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, 表面技術, 63, 222 (2012).
- 5) 小見崇, 高木博之, 表面技術, 40, 1432 (1989).
- 6) 秋山徹也,福島久哲,東敬,鉄と鋼,72,91 (1986).
- 伊藤清, 王峰, 渡辺徹, 日本金属学会誌, 65, 1023 (2001).

Ni-W plating technology for improvement of planarization

Manabu YASUI, Masahito KUROUCHI, Satoru KANEKO

We confirmed that increasing the total metal concentration is effective for the planarization of Ni-W films. At the same time, the W content in Ni-W films decreased. We investigated the relationship between the planarization of Ni-W films and the W content in Ni-W films, and confirmed that increasing the total metal concentration is effective for the inhibition of hydrogen generation. We pointed to the inhibition of hydrogen gas generation as a cause of the planarization of Ni-W films, and the reduction in the hydrogen generation amount necessary for the deposition of W as a cause of the reduction in the W content in N-W films. In order to obtain a flat plating film with a high W content, it is necessary to generate an adequate amount of hydrogen on the surface of the cathode and to remove hydrogen gas from the cathode surface immediately.