

# 電流密度と攪拌強度の違いによるめっき皮膜の変化

Effect of Agitation and Current Density upon The Plating

株式会社 山本鍍金試験器  
山本 渡

**Key Words :** Hull Cell, High Speed Plating, Agitation, Cathode Current Density

## 1. はじめに

電気めっきの浴管理や開発においては、めっき液中の添加剤の過不足、不純物の有無、浴温度や pH、電流密度、液の攪拌強度、ろ過の有無、さらには、浴組成の変化の予測など、様々な情報を調べ、管理することが望まれる。その有効な手段として、一つの試験片上にこれらの情報を得ることができるハルセル試験が広く使われている。より正確な情報を得るためには、ある種の経験も必要とするが、誰が測定しても同じ結果の得られる簡易的で便利な試験方法である。しかしながら、強攪拌を伴うめっきや、高速めっき等には、攪拌の問題から、不向きといえる。そのため、強攪拌下でのめっき状態を再現する簡単な試験方法を考案し、これを検証した。今回紹介する実験装置は、一つの試験片から、攪拌速度と陰極電流密度の関係がひと目で確認できるのが特徴である。以下、実験装置の構造と原理を紹介した後、実際の試験結果を例にして、攪拌強度と電流密度によるめっき析出皮膜の影響について報告する。

## 2. 実験装置の概要

めっきの陰極電流密度と液の攪拌強度による析出皮膜の影響を調べる方法として、二通りの試験器を考案した。図1に、試験片へ広範囲な陰極電流密度分布が得られる“高速めっき用ハルセル(YMHC)”を、図2に、ほぼ同じ陰極電流密度分布に保たれた試験片上へ、攪拌強度の強い部分と弱い部分が同時に得られる“かくはん効果試験器”を示す。どちらも陰極電流密度と液の攪拌強度の影響を調べること

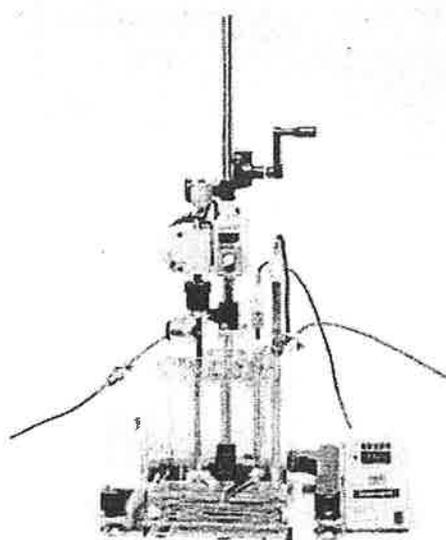


Fig.1 高速めっき用ハルセル

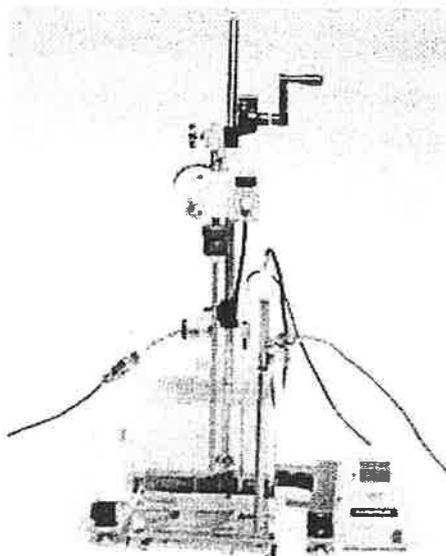


Fig.2 かくはん効果試験器

を目的とするが、アプローチの仕方が異なる。表1に、それぞれに用いる試験片の特徴を示す。

Tab.1 “高速めっき用ハルセル”と“かくはん効果試験器”の試験片の比較

高速めっき用ハルセル	かくはん効果試験器

### 3. 高速めっき用ハルセルの原理

#### 3.1 基本的な構造と原理

高速めっき用ハルセル(YMHC)の構成は、二つの水槽(外・内水槽)と回転装置、整流器、陽極板と棒型試験片(陰極)等からなっている(図3)。内側の水槽は、図4に示すごとく従来のハルセル水槽を縦にしたような外観で、陰極と陽極との距離が近い部分と遠い部分を同時に得られる構造をしており、陰極である試験片に、広範囲な陰極電流密度の分布が得られる。試験片には、直径8mm、長さ100mmの金属棒(Cu、Fe等、めっき有効面積0.25 dm<sup>2</sup>)を用いる。この試験片をモーターで回転させることによって攪拌速度を速め、強攪拌下でのめっきや、高速めっきに対応した。つまり、従来のハルセル陰極板を棒状にして、これを回転させることで、試験片を高速に動かす方法である。そのため、例えば40rpmの回転数で試験片を回転させた場合、試験片の直径がφ8mmであることから、約1m/分の陰極揺動をしたことになり、同じ攪拌速度(回転数)における陰極電流密度の分布を一つの試験片上に得ることができる。試験片の陰極電流密度分布は電流値に比例するが、回転数の影響を受けず、つねに一定の分布を示す。回転数、つまり攪拌強度による影響は析出皮膜の外観に現れ、同じ電流値でも各回転数ごとに試験片の外観、及び皮膜の特性は異なる。同様に、同じ回転数でも電流値が異なれば、それぞれ結果は異なってくる。試験片の陰極電流密度の値は、回転数10~3000rpmの範囲内では、回転数に関係なく一定の分布を示し、試験片の先端から1~9cmの範囲で適用される(1式)で表せる。定数a、bは、めっき液の種類や電流効率で決まる数値で、後述する実験(3.2項)により求めることができる。

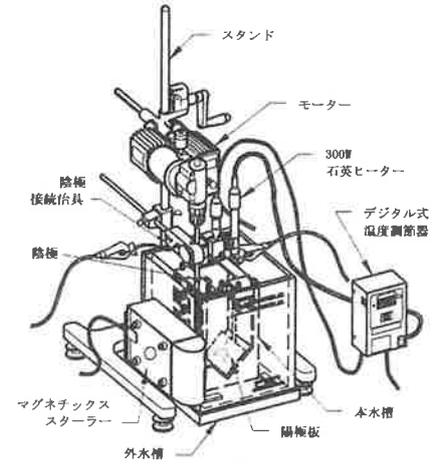


Fig. 3 高速めっき用ハルセルの構成

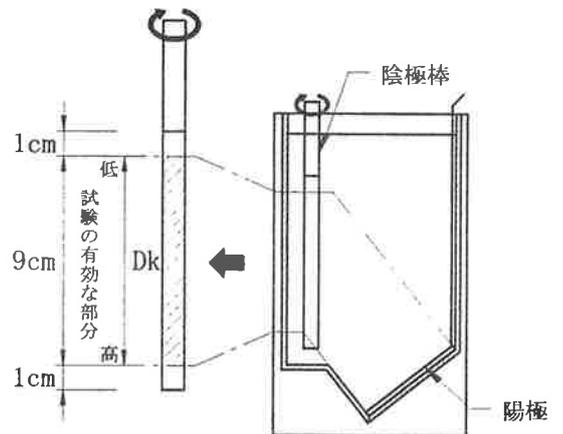


Fig. 4 高速めっき用ハルセル内水槽の構成

[基本的な陰極電流密度の分布式]

$$Dk = I(a - b \log x) \dots (1式)$$

- Dk: 陰極電流密度 (A/dm<sup>2</sup>)
- I: 総電流値 (A)
- a, b: めっき液の種類と陰極電流効率により決まる定数
- x: 試験片の先端からの距離 (cm)  
(但し、1cm ≤ x ≤ 9cmの範囲で有効)

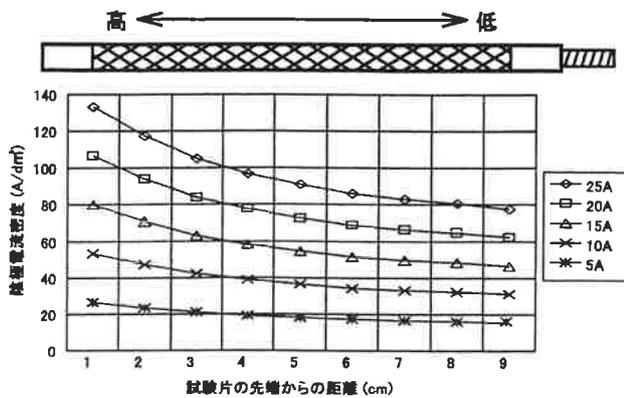


Fig. 5 ニッケルめっき液での陰極電流密度の分布

〔ニッケルめっき液での陰極電流密度の分布式〕

$$Dk = I (5.35 - 1.04 \log x) \dots (2式)$$

### 3. 2 陰極電流密度分布の測定方法

測定例として、ニッケルめっき浴（組成：NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O 300g/L, NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 55g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 40g/L）を使用し、陽極には電解ニッケル板を、試験片には直径8mm、長さ100mmの黄銅棒（めっき有効面積0.25dm<sup>2</sup>）を用いた時のデータを紹介します。

試験片各部における陰極電流密度の値は、めっきの電気量、試験片に析出した重量、膜厚の分布を測定することで算出した。本稿でのめっき条件は、電気量を600Cと一定にして、回転数100~2800rpm（約25~70m/minの陰極揺動に相当）、電流値5~25A、浴温60℃、pH2.9で行った。析出皮膜の解析にはSEM（株）ニコン製：ESEM-2700）を用い、膜厚の測定には、蛍光X線式膜厚計（セイコー電子工業（株）製：SFT3200）を用いた。

この条件での平均陰極電流効率、約95%であった。図5は、測定から求めたニッケルめっき液での陰極電流密度分布の平均値である。（2式）は、これをもとに算出した近似式であり、陰極電流密度の分布式として適用できる。尚、この式は、電流効率が80~95%程度の液では、概ね適応できる式であるが、正確にはめっき液ごとに同様の手法による測定が必要となる。

### 3. 3 試験結果

試験の結果は、条件により様々に変化するが、

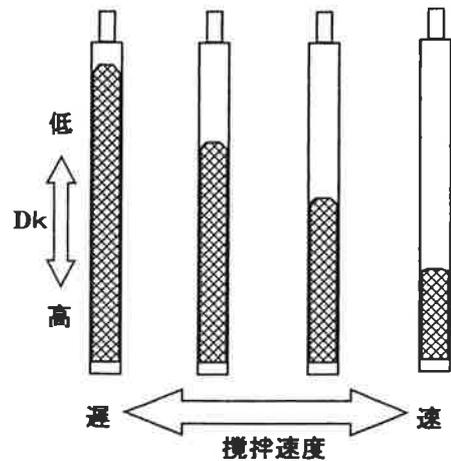


Fig. 6 高速めっき用ハルセルの試験結果（例）

例えば、攪拌強度（回転数）による影響は、析出皮膜の外観に現れ、同じ電流値でも各回転数ごとに試験片の外観は異なり、この外観は、光沢や焦げ、くもりとして確認される。同様に、同じ回転数でも電流値が異なれば、外観はそれぞれ異なったものとなる。

## 4. かくはん効果試験器の原理

### 4. 1 基本的な構造と原理

かくはん効果試験器（図7）は、ほぼ同じ陰極電流密度に保たれた一つの丸い試験片上へ、攪拌強度の強い部分と弱い部分が同時に得られる構造をしている。試験片は、その中心を軸にモーターで回転させることで、円周ごとの異なる攪拌速度を得る。その為、同じ陰極電流密度における広範囲な攪拌速度の分布を得ることができ、強攪拌下でのめっきや、高速めっきの状態を攪拌強度ごとに再現できる。試験片には、直径64mmの金属板（Cu, Fe等、めっき有効面積0.32dm<sup>2</sup>）を用いる。（めっきする面の裏側には絶縁が施されている。）陰極電流密度の分布は、試験片の中心から1~5cmの範囲で均一な電流密度分布が得られ（3式）で表せる。

〔基本的な陰極電流密度の分布式〕

$$Dk = a \times I \dots (3式)$$

- Dk: 陰極電流密度 (A/dm<sup>2</sup>)
- I: 総電流値 (A)
- a: めっき液の種類と陰極電流効率により決まる定数  
(但し、試験片の直径 1cm~5cmの範囲で有効)

## 4. 2 陰極電流密度分布の測定方法

測定例として、(3. 2項)と同じニッケルめっき浴を使用し、陽極には電解ニッケル板を、試験片には直径64mm、の黄銅板(めっき有効面積0.32 dm<sup>2</sup>)を用いた時のデータを紹介します。

試験片各部における陰極電流密度の値は、(3. 2項)と同様の手法で測定した。本稿でのめっき条件は、電気量を600Cと一定にして、回転数800rpm(約2.5~70m/minの陰極揺動に相当)、電流値5~25A、浴温60℃、pH 2.9で行った。この条件での平均陰極電流効率は、約95%であった。図9は、陰極試験片の膜厚測定データから算出した総電流値と陰極電流密度の関係を示すグラフである。(4式)は、このグラフから求めた近似式であり、ニッケルめっき液において適用される。

[ニッケルめっき液での陰極電流密度の分布式]

$$Dk = 2.26 \times I \quad \dots (4式)$$

この式は、電流効率が80~95%程度のめっき液で概ね適応できる式であるが、正確には同様の手法による測定が有効となる。

## 4. 3 試験結果

表2は、試験片の回転数が遅い場合、全体に広がっているピットが、回転数が速くなるにつれて中心付近に集中していく例である。添加剤を含まない液では、攪拌強度の影響がこのように顕著に表れることが多い。また、添加剤を含む液では、添加剤が効きやすい領域と、効きにくい領域などを得ることができ、攪拌強度による影響をひと目で観察することが可能である。

Tab. 2 かくはん効果試験の試験結果

	攪拌速度			
	100rpm	400rpm	1600rpm	2400rpm
電流密度				
電流密度				

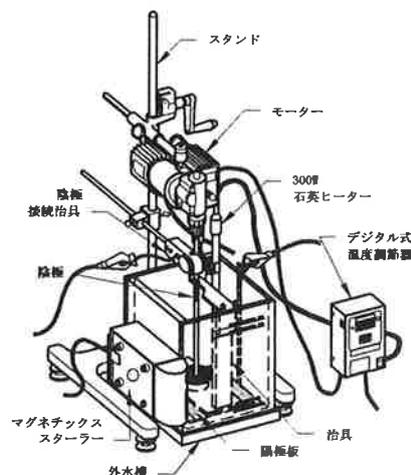


Fig. 7 かくはん効果試験器の構成

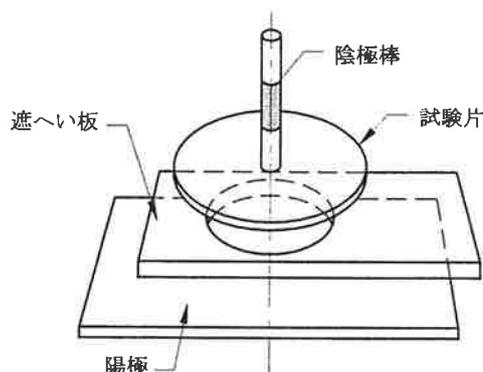


Fig. 8 かくはん効果試験器の内部構成

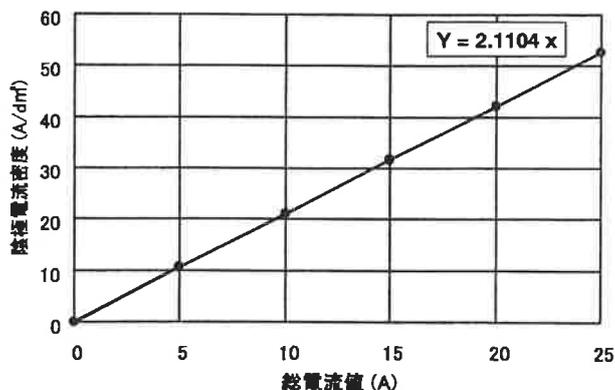


Fig. 9 かくはん効果試験における総電流値と平均陰極電流密度 (ニッケルめっき液)

## 5. 試験結果を考察する上での概念

(3項) 及び (4項) で紹介した試験器での測定結果が、論理的に正しいかを検証する上で、電気めっきの概念について考察する。

### 5. 1. 電気めっきの概念

電気めっきにおける析出皮膜の厚さは、通常電気量に比例して増加し、電気めっき層の厚さ (dp) は、次のように表される。

$$dp = \eta k i t \quad \dots (5 \text{ 式})$$

$\eta$  : 電流効率 (%)       $i$  : 電流密度

$k$  : 金属により固有の定数       $t$  : 電解時間

めっきの厚さは、電流密度  $i$  を大きくすれば厚くなるが、あまり大きくしすぎると水素還元反応が起こって、電流効率は著しく低下して問題となる。

ここで、電極表面の物質収支を考えてみると電極表面へ、単位時間、単位面積あたりに析出する金属の量 ( $N_e$ ) は、ファラデーの法則より

$$N_e = i / nF \quad \dots (6 \text{ 式})$$

$n$  : 電析金属の原子価       $F$  : ファラデーの定数

で表せる。電極表面では、 $N_e$  の量の金属イオンが消耗されるので、電極近傍の金属イオン濃度が低下して濃度勾配が生じてくる。この様子を、図10に示す。また、濃度勾配が生じると金属イオンは、拡散、泳動、対流などによって溶液の沖合いからめっき面に移動してくる。この移動量 ( $N_d$ ) は、次式で表せる。

$$N_d = D(C_0 - C) / d \quad \dots (7 \text{ 式})$$

$D$  : 金属イオンの拡散定数 (めっき液の温度に依存)

$C_0$  : 沖合い (Bulk) の金属イオン濃度

$C$  : 電極表面の金属イオン濃度       $d$  : 拡散層の厚さ

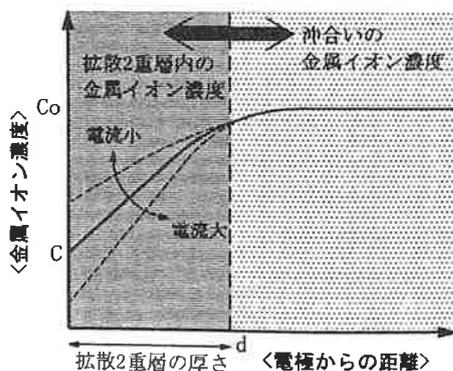


Fig. 10 電極近傍の金属イオン濃度

定常状態では、析出した分の金属イオンが沖合いから供給されるので、(6式) = (7式) となり、

$$i = nFD(C_0 - C) / d \quad \dots (8 \text{ 式})$$

が得られる。そこで電極表面の金属イオン濃度  $C$  が低下し、析出すべき金属イオンが無くなった場合、めっきは出来なくなる。この時の電流を限界電流密度 ( $i_l$ ) と呼び、(8式) において  $C=0$  とすることで (9式) が導かれる。

$$i_l = nFD C_0 / d \quad \dots (9 \text{ 式})$$

限界電流密度  $i_l$  を大きくするには、金属イオン濃度  $C_0$  を濃く、拡散定数  $D$  を大きく (液温を高くする)、拡散層の厚さ  $d$  を小さく (攪拌を強く) すれば良いことになる。以降、この関係を念頭において、試験結果を検証する。

## 6. パラジウムめっき液での測定結果

市販のめっき液を用い、攪拌強度と陰極電流密度による析出皮膜の影響について、電気めっきの概念と照らし合わせて実験をおこなった。

### 6. 1. 高速めっき用ハルセルでの試験結果

めっき液には、市販の液を使用した。Pd 濃度が 10g/L で添加剤を含む液 (2種類) と、Pd 濃度が 25g/L で添加剤を含む液と含まない液の (2種類)、合計 4種類のめっき液を使用しておこなった。浴温などのめっき条件は、添加剤メーカーの推奨に従った。電流値を 1~5A、回転数を 400, 800, 1600, 2800rpm とし、金属濃度による違いと、添加剤の有無による違い、添加剤の種類による比較 (A社製/B社製) をおこなった。

図11(a)は、金属濃度を変えた時の試験結果である。パラジウムの濃度を 10g/L から 25g/L に濃くした場合は、光沢の領域が増え、焦げた領域が少なくなった。また、同じ濃度の場合でも、攪拌強度が大きく (拡散層が薄く) なった場合は、同様に光沢部分が増える結果となった。図11(b)は、金属濃度が同じで、流した電流値を変えた時の結果であるが、電流値の高い方が (相対的な陰極電流密度が高い)、光沢の領

域が少なく、焦げの領域が増える結果を得た。これらは、まさに(9式)を表現する現象であり、理論に沿った結果であるといえる。図11(C)は、添加剤の有無による比較であるが、添加剤を含んだ場合は、光沢領域が大幅に広がっていることが見受けられる。図11(d)は、添加剤の種類による比較である。これを見ると添加剤の性質によって、皮膜の性質が大きく変わっていることが分かる。ここで、(9式)によれば攪拌強度が大きくなればなるほど、限界電流密度は高くできる計算となる。今回データは記載していないが、添加剤を含まない液において、電流値：1～5A、回転数：400～2800rpmで実験した範囲では、これに準ずる結果が得られている。しかしながら、これを見るとめっき液に添加剤を加えた場合は、必ずしもこのような傾向になるとは限らないことが推察できる。添加剤を含む液では、最適な攪拌条件が存在し、攪拌が強すぎても弱すぎても良好な結果を得られない。

## 6.2 かくはん効果試験器での試験結果

めっき液は、(6.1項)で使用したPd濃度が10g/Lで添加剤を含む市販の液を使用した。めっき条件は、添加剤メーカーの指示に従った。電流値を3A一定、回転数を100, 1600, 3200rpmとして、攪拌強度(回転数)による違いを観察した。図12は、相対的な回転数を変えた場合の試験結果である。構造上、直径50mm以内の領域では、ほぼ均一な陰極電流密度分布が得られているので、(a), (b), (c)の結果は、単純に攪拌強度による影響が再現される。

(a) 100rpmの結果は、中心から直径50mmの範囲でピットを含むもった領域となり、直径50～64mmの範囲では、焦げた領域が得られた。

(b) 1600rpmの結果は、試験片のふち以外、全面に綺麗な光沢が広がった。(c) 3200rpmでは、中心から直径45mmの範囲で光沢が得られ、直径45～58mmの範囲で焦げた状態、その外側が光沢の領域となった。これらの現象は、高速めっき用ハルセル

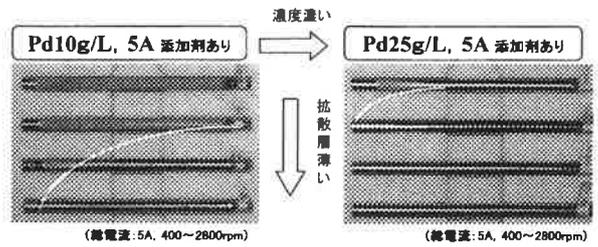


Fig. 11(a) パラジウムめっきの試験結果  
(金属の濃度と攪拌による影響)

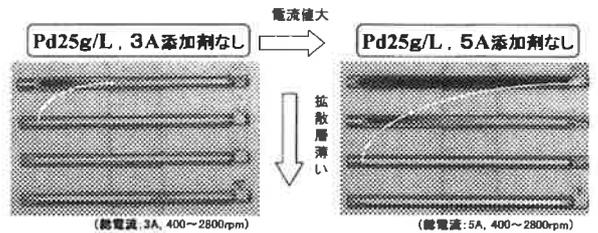


Fig. 11(b) パラジウムめっきの試験結果  
(総電流値による影響)

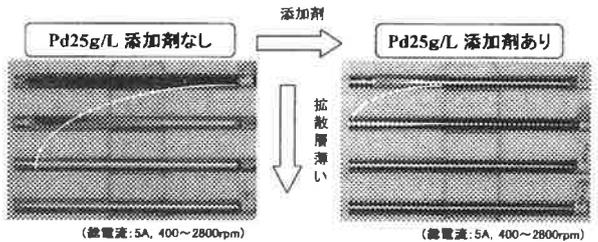


Fig. 11(c) パラジウムめっきの試験結果  
(添加剤の効果)

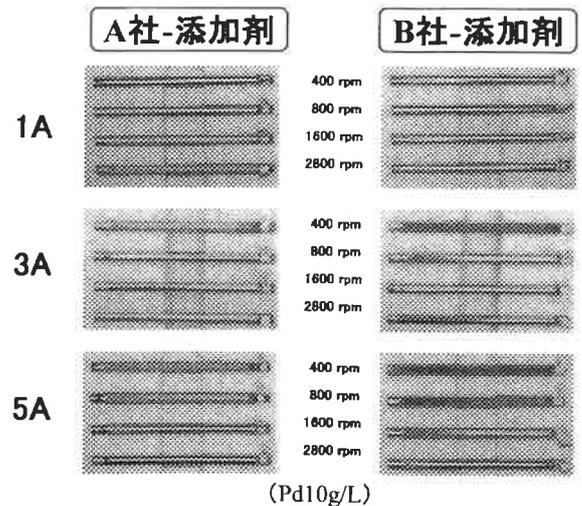


Fig. 11(d) パラジウムめっきの試験結果  
(添加剤の違いによる影響)

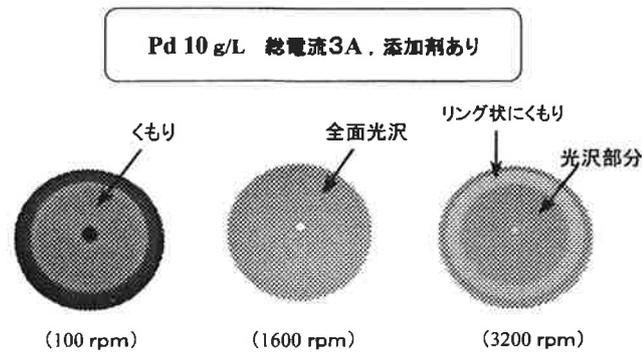


Fig. 12 かくはん効果試験器でのパラジウムめっきの試験結果

の場合と同様、概ね攪拌速度が速くなることによって限界電流密度が大きくなり、結果、光沢の領域が広がったと考えられる。しかしながら、(c)の3200rpmの場合にみられるごとく、攪拌速度が速くなりすぎると光沢を失う結果となった。このことは、最適な攪拌条件が存在し、攪拌が強すぎても弱すぎても良好な結果を得られない事実を示している。

## 7. おわりに

開発した試験装置の結果が、電気めっきの概念に沿っていることを確認した。また、添加剤を含むめっき液では、添加剤の種類によって、低攪拌下で効果を発揮するタイプや、強攪拌下で効果を発揮するタイプなどがあり、これを観察することができた。攪拌が強すぎても弱すぎても良くないという結果は、半導体デバイスのULSI配線への銅めっき(ダマシンプロセス)や、マイクロマシン向けのめっきなどでもよく耳にする。この現象は、添加剤の粒径の大きさなどにも起因するため、最適な攪拌条件の割り出しが重要となっている。本試験装置による測定結果は、通常めっきはもとより、高速めっきや、電子デバイス向けのめっき、複合めっき、添加剤を不純物と考えるピュアな金属析出を望むめっきなどの研究、開発、管理において大変有効な手段といえる。

IT産業の発展やインターネットの急速な普及などによって、更なる電子機器の小型、高速、軽量化が望まれる中、めっきは有力な方法として見直され、様々な用途での応用が期待されている。高度化して

いく社会の中で、本装置が、要望をかなえる一つのツールとして、お役に立てれば幸いである。

## 謝 辞

本研究開発にあたり、東京都立産業技術研究所の斎藤いほえ先生、東京都城南地域中小企業振興センターの田村和男先生から多大なご支援を頂きました。ここにお礼申し上げますと共に、深く感謝致します。

## 文 献

- 1) Paul Delahay ;加藤浩一訳;電気二重層と電極反応機構, p68 (コロナ社, 1972)
- 2) 川崎元雄ら ; 実用電気めっき, p173-p191 (日刊工業新聞社, 1980)
- 3) 神戸徳蔵 ; めっきの評価, p94 (槇書店, 1998)
- 4) (社) 表面技術協会 編 ; 表面技術便覧, p178-p190 (日刊工業新聞社, 1998)
- 5) 電気鍍金研究会会誌 ; めっき技術 (2000Vol. 13No4)
- 6) 最新表面処理技術総覧編集委員編 ; 最新表面処理技術総覧, p281-285 (株産業技術サービスセンター)
- 7) 山本渡ら ; 表面技術 第50巻 第5号 (社) 表面技術協会, 1999)