

第 5, 第 6 世代移動通信システムのための表面処理技術の開発 (2)

松本 太*・福西 美香**

Development of Surface Finishing Technology

for Fifth and Sixth Generation of Mobile Communication System (2)

Futoshi MATSUMOTO* ・ Mika FUKUNISHI**

1. 三価クロム水溶液からのクロム-炭素合金の光沢めっき

1.1 緒言

クロム-炭素合金 (Cr-C) めっき膜は金属光沢色を有し、耐食性や耐摩耗性に優れるため金属の表面被覆膜として汎用されている¹⁾。2003 年以降 RoHS 規制などにより人体や環境に有害な Cr⁶⁺イオンの使用が制限された。そのため、硫酸クロム (Cr₂(SO₄)₃) など Cr³⁺イオンを含むめっき浴が用いられているが、低い電流効率などの課題がある。我々はこれまでグリシンを添加した CrCl₃/CaCl₂ 浴を用いると炭素共析率 32 at%、電流効率 41 %の金属光沢のある Cr-C めっき膜が得られることを明らかにしている²⁾。焼成後のめっき膜は、ピッカース硬度 HV 2130 と高硬度を示すものの、クラックが生じることやめっき中に有害な塩素ガスが発生することを報告している。そこで本研究では、Cr₂(SO₄)₃を基本浴とするめっき浴における添加剤がめっき膜の光沢性、電流効率、炭素共析率、そして硬度に与える影響を調査した³⁾。

1.2 実験操作

Table 1 にめっき浴の組成を示す。添加剤として、シュウ酸 (OA)、酒石酸(TA)、尿素(U)、あるいはマロン酸(MA)を単一、あるいは複数用いた。めっき液は紫外可視分光法にて評価した。また、冷間圧延鋼板 (SPCC) 基板を脱脂洗浄後、30 °Cのめっき浴において電流密度 35 A dm²の定電流法にて 22.5 min めっきした。得られためっき膜を水洗した後、Ar 雰囲気中で 700°C、1 h 焼成した。焼成前後のめっき膜を XRF、SEM-EDX、光沢計、XPS、そして薄膜 XRD を用いて評価した。

1.3 実験結果

各添加剤を添加しためっき浴から作製しためっき膜の表面状態を Fig. 1 に示す。めっき膜

の色は添加剤の種類によ

り大きく異なった。1 種類の添加では金属光沢のない黒いめっき膜が得られた。2 種類以上添加した場合、OA を含むめっき膜は比較的白っぽい色を示した。特に、OA-TA、

OA-TA-U、OA-TA-MA、

そして OA-TA-MA-U において金属光沢を示したことから、OA と TA を併用すると金属光沢色のめっき膜が得られると考察された。めっき液の UV-Vis スペクトルを添加剤のないものと比較したところ、U を添加したものは有意差がなかったのに対して、OA、TA、または MA を添加したものは低波長側にシフトし、これらを併用するとシフト量は増加した。そのため、OA、TA、そして MA が錯化剤であると考察された。また、炭素共析率は OA-U を含む浴で 40 %以上、電流効率は OA-U-MA を含む浴で 30 %以上の高い値を示した。特に、OA-TA-U-MA を添加すると電流効率 32.9 %、炭素共析率 43.2 %の金属光沢色を示すめっき膜が得られることがわかった。今後は、めっき膜の焼成前後の結晶性や表面凹凸などについても議論する予定である。

Table 1 めっき浴の組成

組成	濃度 (M)
硫酸クロム(III)	0.50
硫酸ナトリウム	0.30
硫酸アルミニウム	0.15
ホウ酸	0.65
シュウ酸 (OA)	0.25
酒石酸 (TA)	0.15
マロン酸 (MA)	0.20
尿素 (U)	0.30

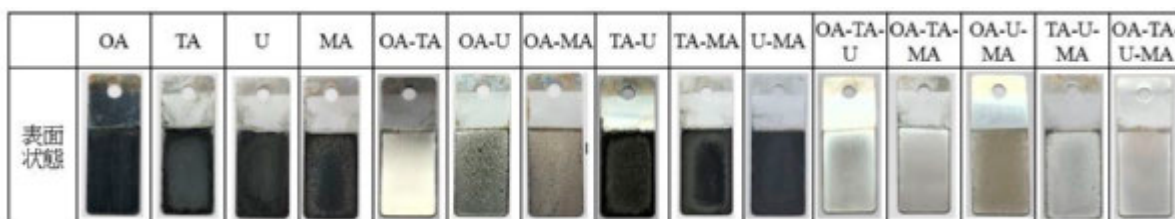


Fig. 1 添加剤の異なるめっき浴から作製しためっき膜表面状態

*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Applied Chemistry

**特別助教 神奈川大学工学部物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Applied Chemistry

2. 耐薬品性を有する Ni-Sn めっき

2.1 緒言

我々の研究グループでは、耐薬品性に優れた Ni-Sn 被膜のめっき浴の最適化を行っている^{4,5)}。現在のところ耐薬品性表面の作製には成功しているが、めっき表面にクラックが生成してしまい、機械的強度に問題がある。本研究では、クラックの防止としてめっき浴に添加剤を加え、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)に対する耐薬品性とクラックが生じない(機械的強度を有する)両方の特性を有する Ni-Sn 被膜の作成を目的とした。

2.2 実験操作

めっき浴には、Ni 源として $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Sn 源として Na_2SnO_3 、これらの錯化剤としてグルコン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、還元剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、浴の安定剤として $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた。これを Ni-Sn-P めっき浴とし、添加剤としてチオ尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)またはチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、サッカリン($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$)を用いた。上記試薬を加えた浴を pH9.0 に調整した後、1 h 間加熱により浴を熟成し、前処理を行った鉄基板に 40 min 間めっきを行った。SEM、薄膜 XRD により被膜の表面構造および結晶構造を評価した。めっき基板を 400 ppm NaClO 水溶液に 72 h 間浸漬し、耐薬品性試験を行った。

2.3 実験結果

無添加浴と各添加剤を加えた浴から得られためっき被膜の表面 SEM 像を Fig. 2 に示す。添加剤を加えなかった浴(A)では多くのクラックが見られたが、添加剤を加えると(B-D)、クラックの生成の軽減が見られた。特に(B) $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ を添加した場合には、クラックの形成がほとんど見られなかった。次にこれらのめっき被膜の XRD 測定と XRF 測定を行った(Fig. 3)。添加剤を加えるとめっき速度が小さくなることが見られ、硫黄元素の含有が増えた。4 つの Ni-Sn 被膜のピークパターンは Ni_3Sn_2 の標準ピークと一致することが分かった。添加剤を用いた浴からのめっき被膜はクラックが少なくなったことから結晶性の低下が予想されたが、XRD の結果からは結晶性の低下は確認できなかった。最後にこれらのめっき被膜の耐薬品性試験を行った。クラックが少ない(B) $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ の場合において耐薬品性の高い被膜ができることが確認された。

参考文献

- [1] Z. Zeng, L. Wang, A. Liang, J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 52, 1366 (2006).
- [2] 和久津裕貴, 添島 拓, 遠藤新太, 角井大暉, 山田三瑠, 水品愛都, 河合陽賢, 郡司貴雄, 松本 太, *表面技術*, 73 (7), 365-373 (2022).
- [3] 生駒将汰, 邱 光隆, 山田三瑠, 水品愛都, 河合陽賢, 福西美香, 松本 太, *表面技術*, 74(8), 417-424 (2023).
- [4] 水品愛都, 角井大暉, 安藤風馬, 河合陽賢, 郡司貴雄, 松本 太, *表面技術*, 72(5), 303-305 (2021).
- [5] H. TSUNOI, M. SHIMIZU, H. AOYAGI, M. MIZUSHINA, A. KAWAI, M. FUKUNISHI, F. MATSUMOTO, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11, 7633-7640 (2023).

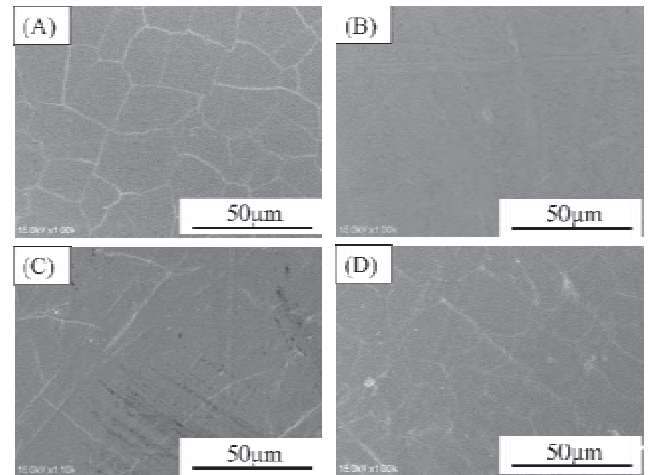


Fig. 2 各種添加剤を用いた Ni-Sn めっき被膜の表面 SEM 像. (A) 添加剤なし, 添加剤: (B) $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, (C) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (D) $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$.

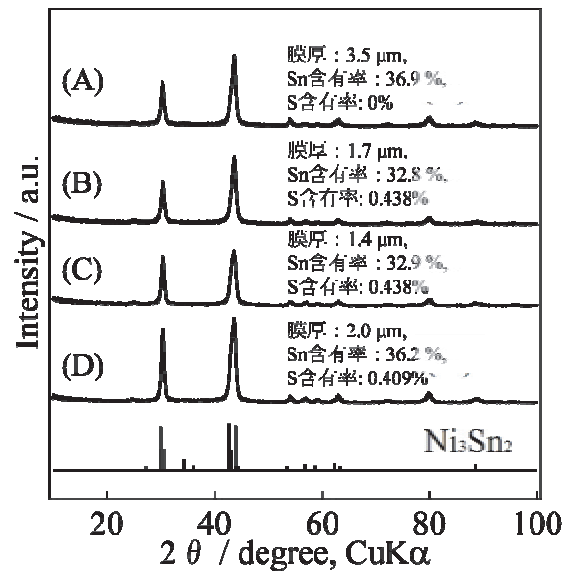


Fig. 3 各種添加剤を用いた Ni-Sn めっき被膜の XRD パターン. (A)-(D)の説明は Fig.2 参照.