

硫酸銅めっきプロセスの開発

機械金属部金属表面処理系 森河 務、中出卓男、左藤眞市、
西村 崇、横井昌幸

1. はじめに

酸性硫酸銅めっきでは、めっき液中に1価の銅イオンが含まれると、めっき皮膜の析出に悪影響を及ぼすとともに陽極上での塩化銅()形成による不動態化を引き起こす。これを防止するために、ラインでは陽極として含リン銅を用いるとともに空気攪拌が行われている。このような状況では、銅陽極の溶解効率は100%を越え、液中の銅イオン濃度は高くなるので、定期的にめっき廃浴が生成する。また、含リン銅陽極の残査などの一部は、めっき液中を浮遊し、「ピット」や「ざら」などのめっき欠陥の原因になったり、ろ過フィルターやアノードバックの目詰まりを生じさせるなどの問題も発生させている。

本研究では、上記の問題点を改善するために、硫酸銅めっきにイオン交換膜プロセスを適用し、可溶性銅陽極を使用しないめっきシステムを開発したので、これを紹介する。イオン交換膜を導入した銅めっきプロセスと従来のプロセスとの相違は、1)イオン交換膜付陽極室を導入してめっき液と陽極を分離すること、2)陽極に酸化イリジウム系の不溶性電極を採用すること、3)めっき液への銅補給源としては酸化銅()を使用することなどである。

2. 実験方法

めっき液組成は硫酸銅 228g/L、硫酸 58g/L、塩化物イオン濃度 60ppm、添加剤適量とし、液量 2Lで行った。めっき装置は、陽極室と陰極室からなる2槽構造のものを用いた。アノード液は5%硫酸とした。めっき素地としては真鍮板(10×6cm²)を用い、電流密度は10A/dm²とした。また、めっき液濃度を管理するために、電解時間4時間毎に基板を取り替え、めっき付着量に応じた酸化銅を適宜補充するとともに、めっき液中の硫酸銅濃度をEDTA滴定法で硫酸濃度を中和滴定で、それぞれ定量した。

本プロセスでは、めっき液への銅補給源として酸化銅を使用するため、酸化銅中の不純物のめっき液中への蓄積が起こる。酸化銅中には塩素が微量含まれているため、その影響を把握する必要がある。塩化物イオンのめっき皮膜への影響としては、塩化物イオン濃度 10～2,000ppmに調整しためっき液を用い、めっき外観と硬さへの影響を評価した。

実用化実験としては、図1に示すめっきシステムを実めっきラインに導入して検討した。実機試験条件としては、

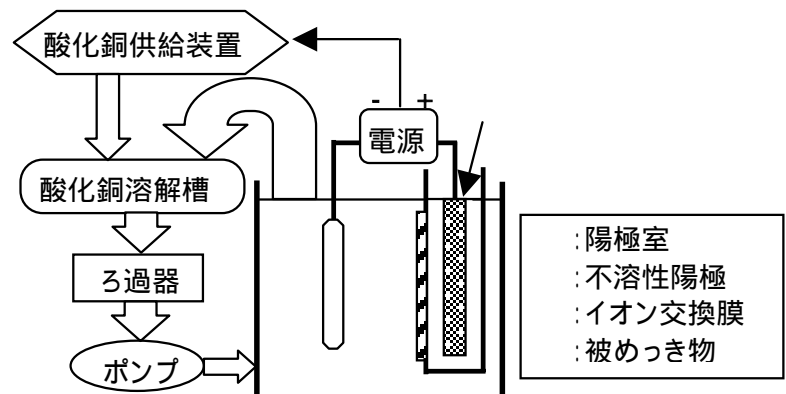


図1 新規銅めっきシステム模式図

めっき液量 1,000L、液温 40 で、約 1 時間間隔で銅めっき品物(電流密度 15A/dm²) が連続して製造されるラインで行った。

3. 結果と考察

イオン交換膜プロセスを用いて連続めっき実験した場合の液組成の経時変化を図 2 に示す。図に示すように、めっき析出量に応じた酸化銅の補給を行うことによって、めっき液中の硫酸銅ならびに硫酸濃度を一定に保つことができた。なお、補給用酸化銅は攪拌中に投入すると 1 分間以内に溶解できた。

表 1 にめっき液中の塩化物イオン濃度によるめっき外観ならびに硬さへの影響を示す。塩化物濃度 30ppm 以下および 1,200ppm 以上では、めっき外観に悪影響が見られたが、40 ~ 1,000ppm の広い濃度範囲で良好なめっきが得られることがわかった。通常の硫酸銅めっき浴においては高い塩化物イオン濃度は、可溶性銅陽極の不動態化を起こすが、イオン交換膜プロセスでは、このような現象はなく、塩化物イオン濃度の管理幅を大幅に緩和できることもわかった。

実機におけるめっき液組成の経時変化を図 3 に示す。濃度の経時変化には、多少のばらつきが見られるものの液組成はほぼ一定となり、本プロセスが実機レベルで問題ないことが確認できた。

4. まとめ

イオン交換膜プロセスを硫酸銅めっきに適用すると、ろ過フィルターの交換間隔が長くなること、可溶性含リン銅陽極に見られたスマットが生成しないこと、めっき皮膜の外観や硬さが安定したこと、めっきのつきまわりが改善されたこと、補給用添加剤が約 10% 削減できたことなどのメリットを見出した。本プロセスは、めっき液濃度の安定化、めっき皮膜品質の向上、浴管理の軽減、スラッジ減量方法として有効であり、今後の展開が期待される。

謝辞：本件研究は、平成 15 年度大阪府中核的研究「めっきプロセスの高度化に関する研究」の一部である。研究にご協力頂いた関係企業各位に感謝いたします。プロセス実証開発グループ；大阪府立産業技術総合研究所、(有)ウィング、(株)ダイソー

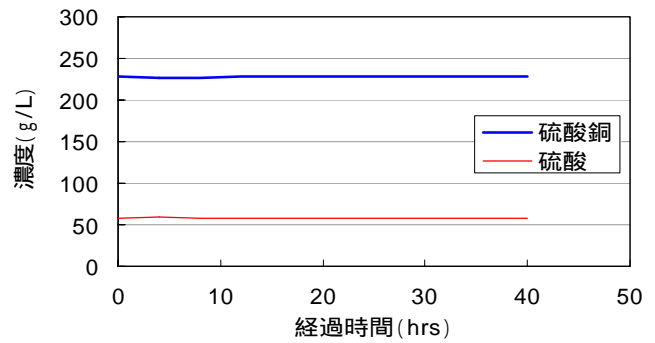


図 2 めっき液組成経時変化

表 1 塩化物イオンの影響試験結果

Cl ⁻ 濃度	めっき外観	めっき硬さ(Hv)
10	こぶ状ピット・無光沢	測定不能
30	こぶ状ピット・光沢	120~220
40~1,000	良好(ザラツキ・ピットなし)	200
1200	無光沢	185
2000	無光沢	180

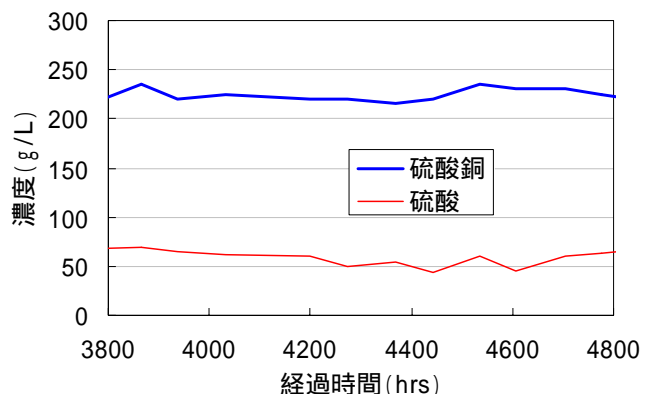


図 3 実機めっき液組成経時変化