

# 水晶振動子マイクロバランス法を用いた 鉄めっき過程の電流効率の長期的評価

延本要介，吉原佐知雄，白樫高史，及川 渉，工藤南海夫

# 水晶振動子マイクロバランス法を用いた 鉄めっき過程の電流効率の長期的評価

延本要介\*, 吉原佐知雄\*, 白樫高史\*, 及川 渉\*\*, 工藤南海夫\*\*

\*宇都宮大学 大学院工学研究科(〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2)

\*\*日本プレーテック(株)(〒329-2756 栃木県那須塩原市西三島 7-334)

## Long-Term Evaluation of The Current Efficiency of Iron Electroplating Process by Using Quartz Crystal Microbalance

Yousuke NOBUMOTO\*, Sachio YOSHIHARA\*, Takashi SHIRAKASHI\*,  
Wataru OIKAWA\*\* and Namio KUDOH\*\*

\*Graduate School of Engineering, Utsunomiya University(7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585)

\*\*NIPPON PLATEC Co., Ltd. (7-334, Nishimishima, Nasushiobara-shi, Tochigi 329-2756)

The current efficiency of long-term iron electroplating was evaluated using an *in situ* quartz crystal microbalance (QCM).

The current efficiency was compared for different plating conditions such as the use of carbon or iron anodes and the pH control of plating bath. Constant current efficiency was obtained when the pH of the bath was controlled to be 1.8 and an iron anode was used.

**Keywords** : QCM, Electroplating, Iron

### 1. 緒 言

鉄およびその合金めっきは、概ね 150~500 Hv にも達するその硬度を生かし、印刷鉛版のめっき、摩耗した鋼製品の補修、アルミニウム合金の表面処理などに利用されている<sup>1)</sup>。鉄めっきは、鉄がニッケルや銅に比べて資源的に安価で豊富にあること、浸炭、窒化などの表面処理により高硬度の表面が得やすいこと、溶接性が良いこと、多くの素材上に密着性のよいめっき皮膜が得られること、などの種々の利点を有している<sup>2)</sup>。また、熔融法により作製された純鉄よりも純度が高く、磁気材料や合金材料として最近の磁気エレクトロニクス分野で再び注目されている<sup>3)</sup>。しかし、鉄めっきは、その浴寿命が短いため工業化が難しい。

一方で、微小な質量変化を測定する手法として、水晶振動子微量天秤(Quartz Crystal Microbalance: QCM)法がある。QCM は、水晶振動子の共振周波数変化から微小質量変化を測定する手法であり、質量感度( $10^{-9}$ ~ $10^{-8}$  gcm<sup>-2</sup>Hz<sup>-1</sup>)が非常に高いのが特徴である。QCM の水溶液系への適用は、電

位、電流変化と質量変化を同時に測定することが可能であり、その場解析法として有力である<sup>4)</sup>。

本研究では鉄めっき浴の寿命を評価するために、QCM を用いて、浴を長時間使用することの電析の電流効率に及ぼす影響を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 長時間電解時の鉄めっき電析過程の電流効率評価

長時間めっきすることで、浴にかかる総電気量の変化と鉄めっき浴の劣化を Run 数(クーロン量)により評価した。表 1 に示した鉄めっき浴を浴温 40°C に保ち、ガルバノスタット(北斗電工(株), HA-301)を用いて定電流電解を行い、その時の QCM(MAXTEK Inc, PM-700)の共振周波数変化より、成膜時の重量変化を調べた。実験手順を表 2 に示す。まず金薄膜を蒸着した QCM(以降 QCM 金基板、表面積

**Table 1** Bath composition and operation conditions for iron electroplating

FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	400 g · dm <sup>-3</sup>
FeCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	80 g · dm <sup>-3</sup>
pH	1.80
Temp.	40°C
Current density	3 mA · cm <sup>-2</sup>
Cell volume	0.4 dm <sup>3</sup>

**Table 2** Experimental process for the current efficiency evaluation of iron electroplating bath (current density ; 3 mA · cm<sup>-2</sup>)

	substrate	time[S]	Total charge [C · dm <sup>-2</sup> ]
Run 1	AuQCM(1.37 cm <sup>2</sup> )	1000	10.275
Run 2	99.9% Al(5 cm <sup>2</sup> )	13700	524.025
Run 3	AuQCM(1.37 cm <sup>2</sup> )	1000	534.3
Run 4	99.9% Al(5 cm <sup>2</sup> )	13700	1048.05
Run 5	AuQCM(1.37 cm <sup>2</sup> )	1000	1058.325
Run 6	99.9% Al(5 cm <sup>2</sup> )	13700	1572.075
⋮	⋮	⋮	⋮

1.37 cm<sup>2</sup>)に 3 mA・cm<sup>-2</sup> で 1000 s の定電流電解を行い、共振周波数変化を測定した。これを Run 1 とする。次に同じ浴中で 99.9% Al 基板 (表面積 5 cm<sup>2</sup>) に 3 mA・cm<sup>-2</sup> で 13700 s 定電流電解を行った (この時の電気量は、Run 1 の 50 倍に相当)。これを Run 2 とする。Al 基板の前処理として脱脂、酸洗い、アルカリエッチング、スマット除去、ジンケート処理、硝酸浸漬、ジンケート (ダブルジンケート) 処理を行った。ジンケート溶液はアトテック社製、アルミシール 1000 を用いた。Run 1 と Run 2 の条件で電析を交互に繰り返し、Run 3 以降は奇数番号および偶数番号の電析がそれぞれ QCM 上および Al 基板上への電析に対応する。奇数番号のときの電析速度を QCM により評価した。また、めっき浴の pH 変化を pH メーターによって測定した。長時間めっきすることによるめっき浴の水分の蒸発を補うため蒸留水を適宜加えた。電析実験は炭素対極または鉄対極を用いて行い、それぞれの電析効率を比較した。また、鉄対極を用い、浴に HCl を添加して pH 1.8 一定に制御した系についても同様に比較検討した。

2.2 長時間電解後の鉄めっき皮膜の観察

表 1 に示した鉄めっき浴を用いて浴の pH を調整せず、対極に鉄を用いた場合について浴にかかる総電気量 Q とめっき皮膜の表面形状の関係について検討した。99.9% Al 基板 (表面積 5 cm<sup>2</sup>) に 3 mA・cm<sup>-2</sup> で 13700 s 定電流電解を行った。Q がそれぞれ 20.55 C・dm<sup>-3</sup>, 30.83 C・dm<sup>-3</sup>, 2238.75 C・dm<sup>-3</sup>, 2249.03 C・dm<sup>-3</sup>, 4365.5 C・dm<sup>-3</sup>, 5377.05 C・dm<sup>-3</sup>, および 5387.33 C・dm<sup>-3</sup> の時点で QCM 金基板に対し 3 mA・cm<sup>-2</sup> で 1000 s 定電流電解 (浴電気量 10.25 Cdm<sup>-3</sup> に相当) を行い、QCM 基板上の鉄めっき皮膜の形態および組

成を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製, S-4500), 元素分析 (EDX; 堀場製作所製, EMAX-5770 W), XRD (理学電気製, Rint 2000 AFC-7 CuK $\alpha$ ), XPS (アルバック・ファイ PHI 5600 CI MgK $\alpha$ ) により評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 長時間電解中の鉄めっき電析過程の電流効率評価

炭素対極あるいは鉄対極を用いて pH を制御しなかった場合、および鉄対極を用いて、pH 1.8 一定に制御した場合の電析中の共振周波数変化を図 1 に示す。単位面積当たりの重量変化は Sauerbrey の式<sup>4)</sup> を用いて算出し、ファラデーの法則より、電流効率  $\eta$  を求めた。浴に流した総電気量 Q と電流効率  $\eta$  の関係を図 2 に示した。炭素対極を用い pH 制御をしない浴の場合、Run 1 (10.275 C・dm<sup>-3</sup>) の  $\eta$  は、30% 付近であったが、Q が増えるにつれて  $\eta$  が小さくなり、

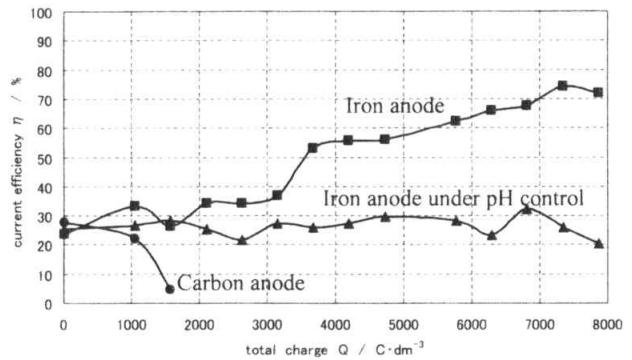


Fig. 2 The relation between total charge and the current efficiency

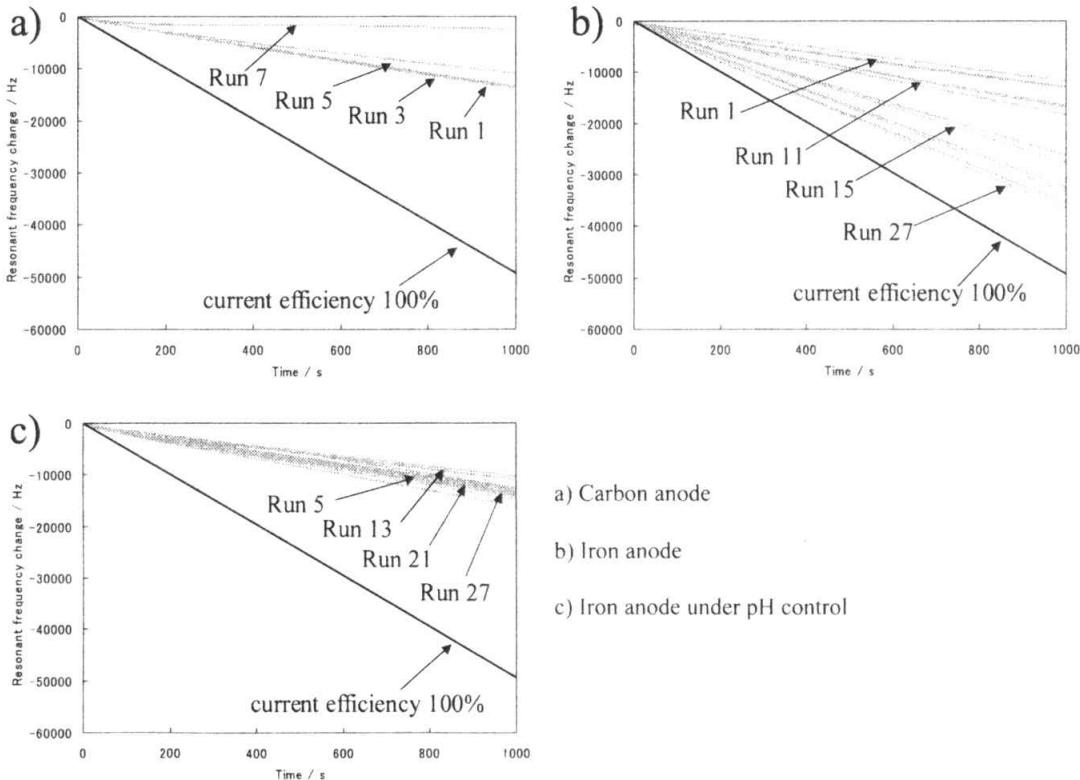


Fig. 1 Resonant frequency change during the electrodeposition

Run 7(1582.35 C·dm<sup>-3</sup>)での η は 0% に近づいていった。鉄対極を用い pH 制御をしない浴の場合、η ははじめは 30% 程度であったが、Q が増えるにつれて増加し、7000 C·dm<sup>-3</sup> 以降は 70% 以上になった。pH の変化を観察したところ、Q が増えるとともに、pH も 1.8 から 3.4 付近まで上昇していくことがわかった。pH 1.8 一定に制御した系については、Q を増やしても η は 30% 付近でほぼ一定であった。長時間めっきすることによってめっき浴の色にも変化が見られた。炭素対極を用いた場合には、はじめは青色のめっき浴だったのが、Run 7(1582.35 C·dm<sup>-3</sup>) でやや黒ずんだ色へと変化した。鉄対極を用いた場合には、Run 31(7870.65 C·dm<sup>-3</sup>) で黒色へと変化した。鉄対極を用いて pH を一定に制御した場合は、最後まで青色のままであった。pH 制御しないめっき浴では、長時間のめっきで、pH が上昇したことにより水素発生効率低下し、鉄電析の効率が上昇したものと考えられる。pH を一定に制御した系では、水素発生効率変化しないため鉄電析の効率も一定に保たれたと考えられる。

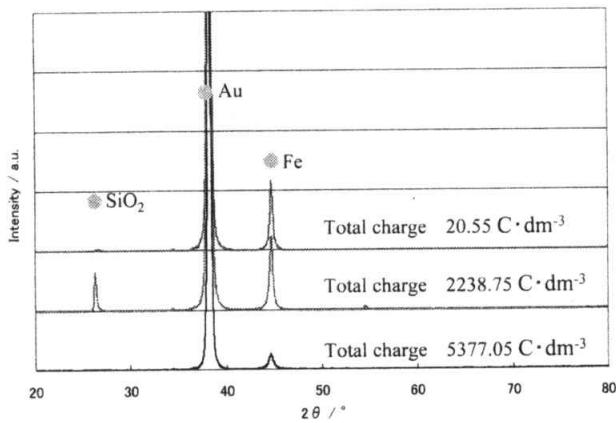


Fig. 4 XRD patterns of Fe film as a function of total charge

3. 2 長時間電解後の鉄めっき皮膜の観察

Q がそれぞれ 30.83 C·dm<sup>-3</sup>, 2249.03 C·dm<sup>-3</sup>, および 5387.33 C·dm<sup>-3</sup> の時点で QCM 金基板に電析を行い、得られた QCM 上のめっき皮膜の SEM 写真を図 3 に示す。また、Q がそれぞれ 20.5 C·dm<sup>-3</sup>, 2238.75 C·dm<sup>-3</sup>, および 5375.05 C·dm<sup>-3</sup> の時点で QCM 金基板に電析を行い、得られた QCM 上のめっき皮膜の XRD の結果を図 4 に示す。SEM 写真より Q が大きくなるにつれて表面の粒子が小さくなっていることがわかる。また XRD スペクトルにおける Fe の半値幅が大きくなっていることがわかった。また、Fe の半値幅から式(1)に示す Scherrer の式を用いて Fe の粒子径を求めた。

$$D = K \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta) \dots\dots\dots(1)$$

D は粒子径、K は Scherrer 定数<sup>5)</sup>(K=0.9)、λ は X 線の波長(λ=1.5421 Å)、B は半値幅、θ は X 線入射角である。求めた Fe の粒子径を表 3 に示す。これからも、Q が大きくなるにつれて、粒子径が小さくなっていることがわかる。EDX, XRD の結果よりめっき皮膜は主に鉄であり、鉄酸化物をほとんど含まないことがわかった。Q=5387.33 C·dm<sup>-3</sup> におけるめっき皮膜の XPS の結果を図 5 に示す。図 5 より O 1s のピークおよび Fe 2p<sub>3/2</sub> のピークが 711 eV 付近に見られることから、表面には鉄酸化物が存在することがわかった。前述のように、EDX および XRD では鉄酸化物が検出され

Table 3 Grain size of electrodeposited Fe film

Total charge Q [C·dm <sup>-3</sup> ]	Grain Size [nm]
20.55	31.0
2238.75	26.9
5377.05	19.0

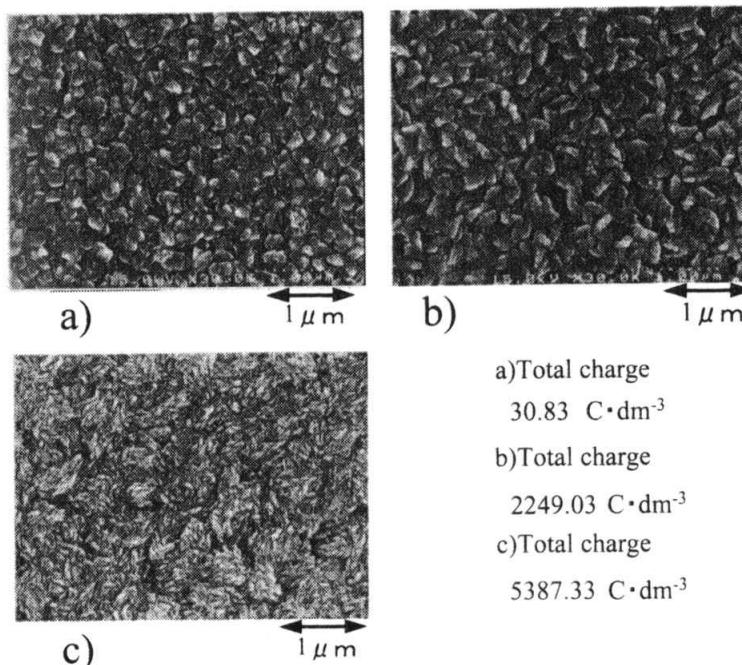


Fig. 3 SEM images of the Fe film surface at different total charge

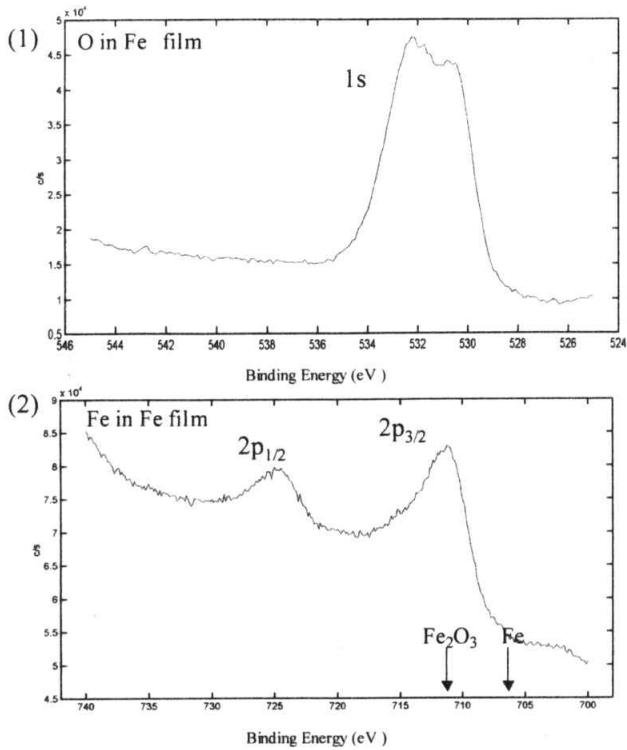


Fig. 5 XPS of (1)O 1s (2)Fe 2p<sup>6</sup> for Fe film after constant current deposition with total charge of 5387.33 C·dm<sup>-3</sup>

なかったことから、この酸化物は、空気中でめっき皮膜表面に薄い酸化鉄が生成したものと考えられる。このことを確認するため、 $Q=2249.03, 5387.33 \text{ C}\cdot\text{dm}^{-3}$  で作製しためっき皮膜にアルゴンイオンエッチングを施して表面皮膜を除去した後に測定されたXPSスペクトルを図6に示す。酸素のピークが図5に比べて著しく小さく、 $Q$ が高い場合でもFeが電着されたと考えられる。

#### 4. まとめ

炭素対極を用いた場合、めっき浴にかかる総電気量が1500 C·dm<sup>-3</sup>あたりでほとんどめっきの析出が見られなくなった。鉄対極を用いた場合、浴にかかる総電気量が増えるにつれて、電流効率が増すことがわかった。pHを一定にし、対極に鉄を用いることで、一定の電流効率でめっきできることがQCMにより確認できた。

(Received December 3, 2004 ; Accepted February 17, 2006)

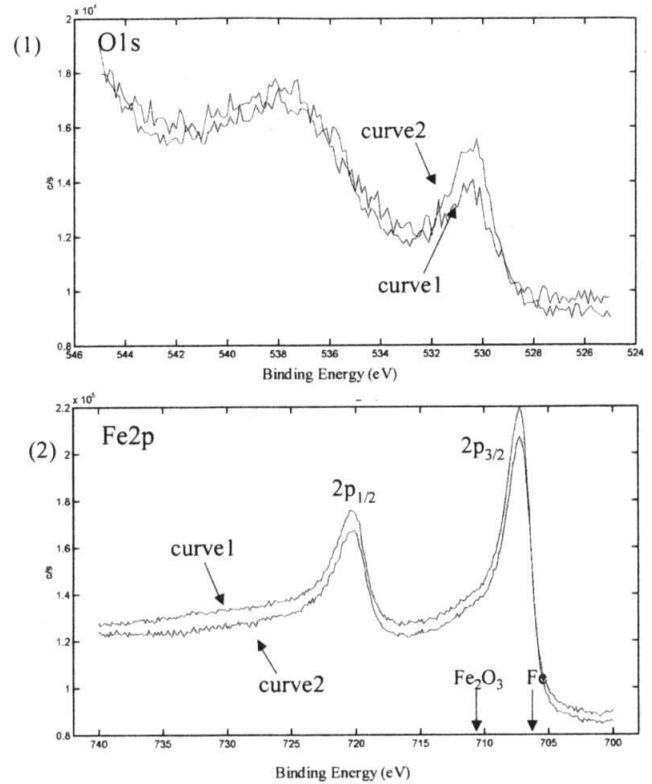


Fig. 6 XPS of (1)O 1s (2)Fe 2p<sup>6</sup> for Fe film treated by argon ion etching after constant current deposition with total charge of curve 1 : 2249.03 C·dm<sup>-3</sup> curve 2 : 5387.33 C·dm<sup>-3</sup>

#### 文 献

- 1) 津留 豊, 川本美加; 表面技術協会第107回講演大会要旨集, p. 122 (2003)
- 2) 延本要介, 久保田賢治, 吉原佐知雄, 白樺高史; 表面技術協会第109回講演大会要旨集, p. 127 (2004)
- 3) 田中良平; 極限に挑む金属材料, 17 (工業調査会, 東京, 1980)
- 4) 瀬尾真浩; Zairyo-to-kankyo, 48, 610 (1999)
- 5) 荒井康夫; 粉体の材料化学, p. 191 (培風館, 1988)
- 6) 鈴木信夫; X線光電子分光法, p. 131 (丸善(株), 2000)