スルファミン酸ニッケル浴中の ホウ酸の代替物質に関する検討

渡辺充広*, 和久田陽平**, 中丸弥一郎**, 田代雄彦*, 本間英夫*,**

*^(株)関東学院大学 表面工学研究所(〒239-0806 神奈川県横須賀市池田町 4-4-1)

**関東学院大学 大学院工学研究科(〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

***関東学院大学 工学部(〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

Investigation for Substitution Agents of Boric Acid in Nickel Sulfamate Bath

Mitsuhiro WATANABE*, Yohei WAKUDA**, Yaichirou NAKAMARU**,
Katsuhiko TASHIRO* and Hideo HONMA*,**

*Kanto Gakuin University Surface Engineering Research Institute(4-4-1, Ikeda-cho, Yokosuka-shi, kanagawa 239-0806)

**Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University(1-50-1, Mutsurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

***Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University(1-50-1, Mutsurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

Boric acid is generally added to buffer the pH and improve the life expectancy of a nickel plating bath. The plating industry has requested alternatives to boric acid because its use will be restricted in the future. In this study, the hull cell, pH buffer correlation and cathode current efficiency tests were conducted using 21 different substitute buffering agents. From these 21 agents, acetic acid, propionic acid, nickel acetate and citric acid showed the same appearance and buffering ability as boric acid. Physical properties, such as Vickers hardness, tensile strength and internal stress test were measured on nickel samples made using these four buffering agents, as well as boric acid. When using these four organic compounds, the internal stress somewhat higher compared with a standard boric acid bath, but the other physical properties were almost all the same, except in the case of citric acid. It was found that citric acid produced samples with higher Vickers hardness. For all the buffers, as current density increased, Vickers hardness decreased and tensile strength increased. The physical properties of samples made with these buffers show the same trends vs. current density as those made with boric acid bath.

Keywords : Nickel Plating, Boric Acid, pH Buffer Action, Nickel Sulfamate Bath

1. 緒 言

ニッケルめっき皮膜は、光沢性、柔軟性、耐食性、適当な硬度があるなどの優れた機械的特性を有するため、機械部品や電子部品などに幅広く用いられている。一般的に電気ニッケルめっき浴としては Watt 浴が有名であるが、スルファミン酸ニッケル浴のめっき皮膜は、Watt 浴と比較して延性や柔軟性などが優れている点が特徴である。さらに、応力減少剤などを添加しなくても電着応力の低いめっき皮膜が得られるため、主に厚付けを必要とする電鍍やコネクタなどの電子部品などに使用されている。これらの電気ニッケルめっき浴は、良好なめっき皮膜物性を得るために pH 緩衝剤のホウ酸が必要不可欠な物質として、添加されている。

しかしながら、1999 年に環境庁(現環境省)により、水質汚濁防止法でホウ素の排出値($10.0 \times 10^3 \text{ g/dm}^3$)が定められた。また、ホウ素を含む排水処理はコストが高く、処理工程が複雑であるなどの問題もあり、実用的な処理技術が確立さ

れていない。したがって、ホウ酸を使用しない電気ニッケルめっき浴の開発が求められている。Watt 浴に関しては、佐藤ら¹⁾、土井ら^{2),3)}、M. Hass ら⁴⁾によりホウ酸フリーの検討が行われているが、スルファミン酸ニッケル浴に関してはほとんど報告がない。近年開発された高電流密度にも適用が可能な、高濃度スルファミン酸ニッケルめっき浴にもホウ酸が使われていることから、スルファミン酸ニッケル浴のホウ酸代替物質の検討が必要である。

そこで本検討では、スルファミン酸ニッケルめっき浴の特徴である高延性、高柔軟性および低応力のめっき皮膜の得られるホウ酸フリーのめっき浴の開発を目的とした。

2. 実験方法

2. 1 基本めっき浴組成

本検討で使用した基本浴組成は、 $400.0 \text{ g/dm}^3 \text{ Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ 、 $5.0 \text{ g/dm}^3 \text{ NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ および後述の各種添加剤である。めっき条件は、浴温 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 、浴 pH 4.0 で

0.3dm³/min. のエアークューを行った。めっき浴の pH 調整は、1.0 mol/dm³ スルファミン酸(HOSO₂NH₂)、5.0 mol/dm³ 水酸化カリウム (KOH)を使用した。本検討に用いたホウ酸の代替物質は、将来的に規制の対象にならないと考えられる食品などに含まれる有機酸類を中心に選択した。その代替物質は、カルボン酸類 8 種、ヒドロキシカルボン酸類 7 種、アミノカルボン酸類 3 種、ラクトン類 1 種とホウ酸を含む無機酸類 3 種の計 22 種類の物質名と検討した濃度を表 1 に示す。これらの濃度条件は、過去の Watt 浴のホウ酸フリーの検討を参考にしている。ここで、排水基準において規制対象であるリン酸(P)が代替物質に入っているが、これはリン酸がホウ酸と同じ無機酸に分類されるため、類似のめっき皮膜物性や pH 緩衝性が得られると考え検討に加えた。さらに、比較として添加剤を加えない基本浴に関する検討を行った。

2. 2 ハルセル試験

ハルセル試験は、容量 0.267 dm³ ハルセル試験器(㈱山本鍍金試験器製)を用い、陽極に 64 mm×64 mm×1.0 mm 電解ニッケル板(純度 99.98%)、陰極に 67 mm×100 mm×0.3 mm ハルセル黄銅板(㈱山本鍍金試験器製)を用いた。ハルセル黄銅板の前処理は、アルカリ脱脂(65℃, 5 min.), 酸活性(25℃, 1 min.)を行った。ハルセル試験条件は、全電流 2.0 A, 通電時間 600 秒間で行った。ここで、各種添加剤の濃度変化にともなうめっき皮膜の外観変化を調べるために pH 調整は行わずにめっきを施した。めっき終了後十分に水洗し、乾燥後に目視にてめっき皮膜外観を比較観察した。

2. 3 pH 緩衝性の検討

めっき浴の pH 緩衝性を調べるために、各種添加剤を加えためっき浴を 0.1 dm³ 建浴し、1.0 mol/dm³ 水酸化ナトリウム (NaOH)溶液を 2.0×10⁻³ dm³ 毎滴下し、充分にかくはん

しながら、その時の pH 変化を記録し pH 滴定曲線を作成した。一般に、スルファミン酸ニッケルめっき浴の使用 pH は、3.5～4.5 程度であるため⁴⁾、pH 6.0 付近までの滴定を行った。また、建浴直後に pH 3.5 以上であっためっき浴の場合、スルファミン酸を使用して pH 2.0 付近まで低下させてから検討した。

2. 4 陰極電流効率の検討

陰極電流効率は、各種めっき浴を容量 0.3 dm³ のマイクロセル(㈱山本鍍金試験器製)中で検討した。陽極は、硫黄入りニッケル板(130 mm×38 mm×10 mm)をアノードバックに入れ、陰極には、片面にシーリングしたリン青銅板(40 mm×11 mm)を用い、2. 2 項と同様の前処理を施した後に実施した。各種めっき浴は、pH を調整後、電流密度をそれぞれ 1.0, 5.0, 10.0 A/dm² とし、理論膜厚 5.0 μm となるようにめっき時間を変化させた。また陰極電流効率の計算は、めっき前後の重量差により算出した。この時の皮膜密度は、純ニッケルとして 8.91 g/dm³ を用いて算出した。

2. 5 めっき浴の pH 安定性

めっき浴の pH 安定性の検討は、2. 4 項の陰極電流効率の検討と同様の条件で行った。電流密度は、工業的に広く用いられる 10.0 A/dm² とした。めっき浴の負荷量および総通電量を 0.65 dm²/dm³, 56,000 C 一定、めっき時間を 8 時間とし、めっき反応中の pH 安定性を調べるために 2 時間毎に pH を測定した。工業的なめっき浴の負荷量である 0.10 dm²/dm³ 程度と比較すると、この条件は 5 倍以上の負荷量となる。

2. 6 めっき皮膜の物性評価

2. 6. 1 SEM による表面形態観察

2. 4 項で行った陰極電流効率と同様の方法で作製しためっき皮膜の表面形態は、加速電圧 20 kV, 蒸着膜なしで、

Table 1 Evaluate of buffer action using various kinds of additives.

Classification	Additives	Concentration (g/dm ³)					
Carboxylic Acid Groups	Formic Acid	5.00	10.0	20.0			
	Acetic Acid	2.00	5.00	10.0	20.0	66.7	
	Propionic Acid	5.00	10.0	20.0			
	Malonic Acid	5.00	10.0	30.0			
	Succinic Acid	5.00	16.7	30.0			
	Oxalic Acid	2.00	5.00	10.0	20.0	25.0	
	Nickel Formate	5.00	10.0	20.0			
	Nickel Acetate	1.00	5.00	20.0	30.0	40.0	
Hydroxyl Carboxylic Acid Groups	DL-Lactic Acid	2.00	10.0	25.0	40.0		
	Glycolic Acid	2.00	5.00	7.50	10.0	20.0	50.0
	Gluconic Acid	5.00	15.0	30.0	50.0		
	DL-Malic Acid	6.00	10.0	20.0			
	DL-Tartaric Acid	5.00	10.0	20.0			
	Citric Acid	4.77	10.0	25.0			
	Nickel Citric	5.00	10.0	20.0			
Amino Carboxylic Acid Groups	Glycine	1.00	7.50	10.0	25.0		
	L-Histidine	10.0	20.0	40.0			
	L-Aspartic Acid	3.00	10.0	20.0	25.0		
Lactone Groups	L-(+)-Ascorbic Acid	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Inorganic Acid Groups	Phosphoric Acid	5.00	10.0	20.0	50.0		
	Sodium Hydrogen Carbonate	5.00	10.0	20.0			
	Boric Acid	10.0	20.0	30.0			

走査型電子顕微鏡(JEOL 製 JSM-5200, 以下 SEM)により直接観察した。

2. 6. 2 ビッカース硬度測定

ビッカース硬度測定のめっき条件は、2. 4 項と同様である。各種めっき浴を用い、電流密度 1.0, 5.0, 10.0 A/dm² で理論膜厚 20 μm のものを試料に用いた。下地基板による硬度変化の影響を避けるため、めっき皮膜の断面に対しビッカース硬度測定を行った。ビッカース硬度計には、AKA-SHI 製 MVK-HVL を使用し、測定条件は、荷重 25 gf, 負荷時間 5.0 s とした。

2. 6. 3 延性試験

めっき皮膜の延性試験の条件は、2. 4 項の陰極電流効率と同様である。黄銅材角型端子(0.64 mm×0.64 mm×18.7 mm)に、電流密度 1.0, 10.0 A/dm² で理論膜厚 5.0 μm となるようにめっき時間を変化させた。めっき後に端子の中央部分を 90 度に折り曲げ、コーナー部のめっき皮膜表面状態を金属顕微鏡(OLYMPUS BX 51)により 100 倍で観察した。

2. 6. 4 電着応力試験

電着応力試験の条件は、2. 4 項と同様であり、電流密度を 1.0, 5.0, 10.0 A/dm² とし、理論膜厚 5.0 μm となるようにめっき時間を変化させた。各種めっき浴を使用し、応力測定用のテストストリップ試験片にめっきを行った。めっき皮膜応力の測定には、ストリップ電着応力測定器(STAD 社製)を使用した。試験片のレジストはアルカリに弱いため、本検討の脱脂剤には、リン酸系の酸性脱脂処理を行い、酸活性化後にめっきを施した。また、スルファミン酸ニッケルめっき浴よりもめっき皮膜応力が高い Watt 浴と比較するために、同様の電流密度で応力測定を行った。Watt 浴の組成は、250.0 g/dm³ NiSO₄・6 H₂O, 40.0 g/dm³ NiCl₂・6 H₂O, 30.0 g/dm³ H₃BO₃ を用いた。めっき条件は、pH 4.0 とし、pH

調整に 10% 硫酸(H₂SO₄)と 5.0 mol/dm³ 水酸化カリウム(KOH)を使用した。

3. 実験結果および考察

3. 1 ハルセル試験

各種添加剤のハルセル試験は、表 1 で示した濃度範囲で検討を行った。また、めっき浴の建浴中に以下のことが観察された。シュウ酸 2.0~25.0 g/dm³ 添加浴および炭酸水素ナトリウム 5.0~20.0 g/dm³ 添加浴において、めっき浴の建浴中に白色沈殿を生じたので以下の検討から除外した。

ハルセル試験を行った中で、各種添加剤における最も広い光沢範囲の得られた濃度の各電流密度におけるめっき外観を表 2 に示す。表中に示した記号は、ハルセル試験後のめっき皮膜状態を示し、それぞれ、◎は光沢、○は半光沢、△はくもり、×は焼けを示す。めっき皮膜の光沢範囲は、スルファミン酸ニッケルめっき浴の基本組成にホウ酸 30.0 g/dm³ を添加した浴(表 2 中の網かけ部)と比較した。L-ヒスチジン添加浴は、いずれの濃度(10.0, 20.0, 40.0 g/dm³)においても高電流密度領域で焼けが発生し、黒色外観のめっき皮膜が得られた。また、めっき中にめっき皮膜がはく離し、めっき浴が黒色化した。次に、ギ酸浴、ギ酸ニッケル浴やアミノカルボン酸類であるグリシン浴、L-アスパラギン酸浴および L-(+)-アスコルビン酸浴は、他の添加剤浴と比較して、めっき後のハルセル黄銅板が大きく歪み内部応力が著しく高いと考えられた。また、L-アスパラギン酸浴から得られためっき皮膜は、黒色外観を示した。

以上の結果、ギ酸、シュウ酸、ギ酸ニッケル、L-ヒスチジン、グリシン、L-アスパラギン酸、L-(+)-アスコルビン酸、炭酸水素ナトリウムの以上 8 種類の添加剤を用いためっき浴は、めっき皮膜物性が悪く、内部応力が高い、または浴

Table 2 Appearance of Ni films deposited at various cuurent dencities.

	Concentration	Hull Cell Current Density (A/dm ²)									
		>10	10	8	6	4	3	2	1	0.5	0.1
Without Additive	—	×	×	△	△	○	○	○	◎	◎	◎
Formic Acid	20.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	△	○	◎	◎	◎
Acetic Acid	20.0 g/dm ³	△	△	△	△	○	◎	◎	◎	◎	◎
Propionic Acid	20.0 g/dm ³	△	△	○	○	○	○	○	◎	◎	◎
Malonic Acid	30.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	△	○	◎	◎	◎
Sccinic Acid	30.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	○	○	◎	◎	◎
Nickel Formate	20.0 g/dm ³	△	△	△	△	○	○	○	◎	◎	◎
Nickel Acetate	30.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	△	△	○	◎	◎
DL-Lactic Acid	40.0 g/dm ³	△	△	△	△	○	◎	◎	◎	◎	◎
Glycolic Acid	20.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	△	○	◎	◎	◎
Gluconic Acid	30.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	△	△	○	○	◎
DL-Malic Acid	20.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	△	△	○	◎	◎
DL-Tartaric Acid	20.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	○	○	◎	◎	◎
Citric Acid	25.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	○	○	○	◎	◎
Nickel Cirtric	20.0 g/dm ³	△	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Glycine	7.50 g/dm ³	△	△	△	△	△	○	○	◎	◎	◎
L-Histidine	20.0 g/dm ³	×	×	×	×	△	○	○	◎	◎	◎
L-Aspartic Acid	10.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	△	△	○	◎	◎
L-(+)-Ascorbic Acid	20.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	△	△	△	○	◎
Phosphoric Acid	20.0 g/dm ³	△	△	△	△	△	△	△	◎	◎	◎
Boric Acid	30.0 g/dm ³	△	△	△	△	○	○	○	◎	◎	◎

◎ : Brightness, ○ : Semi-Brightness, △ : Frosted, × : Burnt

安定性が悪い場合、ホウ酸の代替物質として不適であると判断し、これ以降の検討から除外した。

次に、表2の結果より無添加浴と比較して明らかに光沢範囲が広がったのは、ホウ酸、酢酸、プロピオン酸、DL-乳酸、クエン酸ニッケルである。さらに、ホウ酸浴と比較して明らかに光沢範囲が広がっためっき浴は、酢酸、プロピオン酸、DL-乳酸、クエン酸ニッケルの添加剤を用いためっき浴である。その他のグリコール酸、グルコン酸、マロン酸、コハク酸、酢酸ニッケル、DL-リンゴ酸、DL-酒石酸、クエン酸を添加しためっき浴は、無添加浴のめっき皮膜と比較して、高電流密度での光沢範囲や物性の点において向上したと考えられる。また、ホウ酸浴とほぼ同等もしくはやや劣るが比較的広い光沢範囲が得られたため、良好なめっき皮膜であると判断した。さらに、これらのめっき皮膜は、一次または二次光沢剤を添加することによって、より広範囲の光沢外観を得ることが期待できると考えられる。

3.2以降の検討では、ハルセル試験において良好な結果を得た13種類の添加剤の最適濃度条件を使用した。すなわち、酢酸(20.0 g/dm³)、プロピオン酸(20.0 g/dm³)、グリコール酸(20.0 g/dm³)、DL-乳酸(40.0 g/dm³)、グルコン酸(30.0 g/dm³)、マロン酸(30.0 g/dm³)、コハク酸(30.0 g/dm³)、酢酸ニッケル(30.0 g/dm³)、DL-リンゴ酸(20.0 g/dm³)、DL-酒石酸(20.0 g/dm³)、クエン酸(25.0 g/dm³)、クエン酸ニッケル(20.0 g/dm³)、リン酸(20.0 g/dm³)である。

3.2 pH 緩衝性の検討

上述の13種類の添加剤浴、ホウ酸添加浴および無添加浴に1.0 mol/dm³ 水酸化ナトリウムを2.0×10⁻³ dm³ ずつ滴下した時のpH滴定曲線を図1に示す。また、1.0 mol/dm³ 水酸化ナトリウム滴下中において、以下の添加剤を含むめっき浴に次のことが観察された。コハク酸浴、DL-酒石酸浴ともに、pH 4.0付近で白色沈殿を生じた。リン酸浴においても、高いpH緩衝性が確認されたがpH 3.8付近から白色沈殿を生じた。これらの結果からコハク酸浴、DL-酒石酸浴、リン酸浴の以上3種類は、スルファミン酸ニッケルめっき浴のpH緩衝剤には使用できないと判断し、以後の検討項目から除外した。

図1のpH滴定曲線中のpH 3.5~4.5付近を見ると、従来使用しているホウ酸浴は、pH緩衝性がほとんどないことを確認した。電気ニッケルめっき浴のめっき反応中におけるニッケル溶解の陽極電流効率は、ニッケル析出の陰極電流効率より僅かに高いため、徐々にpHは上昇する。すなわち、陰極側で2H⁺+2e⁻→H₂の反応が起きているからであり、陰極電流効率が低下した場合には、さらにpH上昇は促進される。しかしながら、ホウ酸は水素の発生を抑制する働きがあるため⁵⁾、めっき浴のpH緩衝剤として働いていると考えられる。

したがって、ホウ酸よりもより効果を持つ代替物質としてNaOH溶液の添加に対してpH緩衝性を示し、さらに水素発生反応の抑制効果も併せ持った添加剤が、めっき浴のpH緩衝性が最も高いと考えられる。本検討でpH緩衝性が低かった添加剤浴にもホウ酸と同様に、めっき反応中に高いpH緩衝性を示す可能性があると考えられる。また、酢酸な

どのカルボン酸類を添加しためっき浴は、強いpH緩衝性を示すことが分かった。これらの結果から、アルカリ滴下時にpHの変動が大きかった添加剤浴に対しても3.3以降の検討を行った。

3.3 陰極電流効率の検討

上述の10種類の添加剤浴、ホウ酸浴および無添加浴の陰極電流効率の結果を図2に示す。図中の□は電流密度1.0 A/dm²、▣は電流密度5.0 A/dm²、■は電流密度10.0 A/dm²である。無添加浴は、めっき反応中にpH緩衝作用が著しく低いため、浴pHが上昇し皮膜物性は低下した。この無添加浴から得られためっき皮膜は、高電流密度になるにしたがってめっき皮膜に焼けが発生し、さらに皮膜がはく離し電流効率は低下した。一方、選択した10種類の浴は、いずれも85%以上の高い陰極電流効率が得られた。また、電流密度が上昇するにしたがって、電流効率も上昇する傾向が見られた。これらのめっき浴は、無添加浴と比較して、高電流密度領域における陰極電流効率が上昇していることから、めっき反応中において添加剤が水素発生を抑制していると考えられ、電気ニッケルめっきの緩衝剤として優れていると考えられる。また、ホウ酸は、低電流密度部と高電流密度部において効果が異なる⁶⁾。低電流密度部におけるホウ酸は、ニッケルイオンと弱い錯体を形成しpH緩衝剤として作用する。一方、高電流密度部におけるホウ酸は、ニッケルの存在下で水

Fig. 1 pH titration curves in the Ni plating baths with various buffer actions.

素発生反応を抑制する働きが大きい。このことから、ホウ酸は、高電流密度部での pH 緩衝性が著しく高いために、低電流密度部よりも陰極電流効率が向上したと考えられる。

DL-乳酸浴は、どの電流密度でも陰極電流効率が95%以上の高い値を示したが、めっき後のめっき皮膜のコーナー部において黒い焼けが発生し、めっき皮膜が黒色化した。このため DL-乳酸浴は、高電流密度領域において pH 緩衝性を示さないと考えられるため 3. 4 以降の検討項目から除外した。

3. 4 めっき中の pH 安定性

めっき浴のめっき反応中における pH の安定性を確認するために、めっき時間に対する pH の変動を記録した結果を図 3 に示す。その結果、無添加浴は、pH 緩衝性が著しく低いことを確認した。一方、各種添加剤浴は、めっき反応中に pH 緩衝性を示すことを確認した。その中でも、ホウ酸浴と同程度の pH 緩衝性が得られた添加剤浴は、酢酸浴、プロピオン酸浴、酢酸ニッケル浴およびクエン酸浴の 4 種類であった。酢酸浴やプロピオン酸浴は、めっき作業中の臭気の問題が懸念されるが、酢酸塩、プロピオン酸塩として添加することにより、めっき浴の臭気の問題は改善されることが考えられる。

電気ニッケルめっき浴に使用されるホウ酸は、pH 緩衝剤だけでなく、めっき皮膜物性の向上のためにも添加されている^{2),3),5),6)}。電気ニッケルめっきの適正 pH 範囲外のめっき液より得られためっき皮膜は、応力、硬度、延性などのめっき皮膜物性が著しく低下する問題が発生する⁶⁾。このため、めっき浴の pH 安定性の検討において pH 変動が大きく、pH 緩衝性が低かったマロン酸浴、グリコール酸浴、グルコン酸浴、DL-リンゴ酸浴およびクエン酸ニッケル浴から得られるめっき皮膜は、物性変化の著しい低下が考えられる。また、工業的に使われているスルファミン酸ニッケルめっき浴は、めっき反応によって pH が 4.5~5.0 付近まで上昇した場合、pH をスルファミン酸によって調整している。pH 緩衝性の低かった添加剤浴を工業的に用いた場合には、pH 調整の頻度が高いため作業効率の低下が考えられる。

本検討と 3. 2 項によって得られた pH 滴定曲線を比較すると、pH 緩衝領域も異なる。アルカリを滴下した場合に pH 緩衝性を示さない場合においても、めっき反応中に pH 緩衝性を示す添加剤浴も見られた。このことから、アルカリを滴下した場合とめっき中における pH 変化に対する緩衝剤の挙動は異なるため、pH 緩衝領域も異なっていると考えられる。これは、ホウ酸がめっき反応中の水素の発生に対して

Fig. 3 Time-dependence of pH in the plating baths with various buffer actions during Ni plating.

Fig. 2 Cathode current efficiency at various current densities.

pH を抑制する作用を示すが⁹⁾、OH⁻ に対しては pH を抑制する作用を示さないからと考えられる。しかしながら、緩衝剤の pH 緩衝領域に関しては、今後の検討が必要である。

3. 2 項において強い pH 緩衝性が見られた添加剤は、ホウ酸浴には劣るもののめっき反応中においても比較的強い pH 緩衝性が見られた。

3. 5 めっき皮膜の物性

3. 1～3. 4 項において、酢酸浴、プロピオン酸浴、酢酸ニッケル浴およびクエン酸浴がホウ酸浴と比較して同程度のめっき皮膜が得られることを確認した。そこで、4 種の添加剤浴およびホウ酸浴についてめっき皮膜物性を調査した。また、無添加浴は、pH 緩衝性が著しく低く焼けが多いめっき皮膜しか得られないため本検討から除外した。

3. 5. 1 SEM による表面形態観察

各種添加剤浴の 1.0、5.0、10.0 A/dm² の電流密度における SEM 像を図 4 に示す。その結果、ホウ酸浴、酢酸浴、プロピオン酸浴、酢酸ニッケル浴は、高電流密度領域でニッケル粒子の粒界の確認が難しくなり、結晶が微細化していると考えられる。ホウ酸浴と最も近似した表面形態を示しためっき皮膜は、酢酸ニッケル浴から得られた皮膜であった。一方、クエン酸浴においては、すべての電流密度において明瞭なニッケル粒子が確認できた。また、各種添加剤浴において皮膜形態に違いが見られたのは、添加剤ごとの錯体形成の違いによるものであり、ニッケル粒子の核成長および核発生に大

きく影響したのではないかと考えられる^{7),8)}。
3. 5. 2 ビッカース硬度測定
各種添加剤浴から得られためっき皮膜のビッカース硬度測定結果を図 5 に示す。一般的なスルファミン酸ニッケルめっき浴から得られるめっき皮膜のビッカース硬度は、無光沢めっきで 170～230 Hv 程度である⁹⁾。図 5 より、ホウ酸浴において文献値とほぼ同程度の値が得られた。また、酢酸浴、プロピオン酸浴および酢酸ニッケル浴も、ホウ酸浴と同程度の硬度であった。一方、クエン酸浴においては、ホウ酸浴よりも約 100 Hv 硬いめっき皮膜が得られた。これは、クエン酸がニッケルとの錯体形成能が他の添加剤に比べて強いため、めっき反応中の過電圧が高くなり、結晶が微細化したため硬くなったと考えられる。また、電流密度が高くなるにしたがって、ビッカース硬度は低下することを確認した。これらの結果は、Watt 浴のホウ酸フリーの検討結果の傾向と一致する³⁾。

3. 5. 3 延性試験

めっき皮膜の延性試験を行った結果を図 6 に示す。その結果、電流密度 1.0 A/dm² で得られためっき皮膜は、すべての添加剤浴から得られためっき皮膜に亀裂が入った。これは、図 5 より、1.0 A/dm² における皮膜硬度が高くなったことが原因であると考えられる。また、図 4 より、電流密度が低い領域では析出粒子が粗雑になったために延性が低下したと考えられる。電流密度 10.0 A/dm² における酢酸浴は、

Fig. 4 SEM images of deposits obtained from various Ni plating baths.

めっき皮膜に若干亀裂を生じたがホウ酸浴よりも延性に優れるめっき皮膜であることを確認した。一方、クエン酸浴の場合は、他のめっき浴から得られた皮膜と比較して表面に大きな亀裂を生じた。図5より、これら4種類の添加剤浴の中でクエン酸浴が最もめっき皮膜の硬度が高いため、めっき皮膜の延性も低下したと考えられる。また、これらの皮膜物性は、

Fig. 5 Hardness of Ni films deposited from the plating baths with various buffer actions.

Fig. 6 Ductility of Ni films deposited from the plating baths with various buffer actions.

析出したニッケルの結晶形態に大きく依存すると考えられる。

3. 5. 4 電着応力試験

めっき皮膜の応力を測定した結果を図7に示す。また、図2と同様に図中の□は電流密度1.0 A/dm²、◐は電流密度5.0 A/dm²、■は電流密度10.0 A/dm²である。スルファミン酸ニッケルめっき浴は、Watt浴などの電気ニッケルめっき浴よりも電着応力が低い特徴があるため、Watt浴を用いて電流密度1.0, 5.0, 10.0 A/dm²の条件で比較した。その結果、すべてのめっき浴において電流密度が増加するにしたがって、電着応力も増加する傾向にあることを確認した。また、Watt浴と比較し、スルファミン酸ニッケルめっき浴は、すべての添加剤浴において電着応力は低いことを確認した。これは、スルファミン酸がめっき反応中に分解し、めっき皮膜中に取り込まれ、応力減少剤として作用し、電着応力を低下させたためと考えられる。この電着応力は、めっき浴中の陰イオンによる依存性が大きく、NH₂SO₃²⁻ < SO₄²⁻ < Cl⁻の順に電着応力に影響を及ぼす¹⁰⁾。本検討で用いたスルファミン酸ニッケルめっき浴には、陽極の溶解促進剤としてNiCl₂・6H₂Oを5.0 g/dm³添加しているが、この添加量で塩化物イオンが電着応力に与える影響は極めて小さい。また、Watt浴と比較してWatt浴に含まれるSO₄²⁻およびCl⁻イオンの方が著しく多いため、スルファミン酸浴の方が電着応力は低いと考えられる。

本検討の添加剤浴である酢酸浴、プロピオン酸浴、酢酸ニッケル浴およびクエン酸浴から得られためっき皮膜は、従来使われているホウ酸浴と比較して電着応力が高かった。これは、ホウ酸が各種添加剤と比較して電着応力を低下させる作用が強いためであると考えられる⁹⁾。本検討の添加剤浴に、応力減少剤であるサッカリンなどの一次光沢剤を加えることにより、電着応力をさらに減少させることが可能と考えられ

Fig. 7 Internal stress Ni films deposited from the plating baths with various buffer actions.

る。

そこで、応力値の最も高かった酢酸浴において、サッカリンナトリウムを 0.50 g/dm^3 添加し、電着応力試験を行った。電流密度 10.0 A/dm^2 の条件でめっきを行った結果、サッカリンナトリウム無添加浴で応力値が約 110 MPa であったのに対し、 27.8 MPa と著しく減少し、ホウ酸浴と同程度であることを確認した。同様にプロピオン酸浴、酢酸ニッケル浴、クエン酸浴においても一次光沢剤を添加することによって、応力値を減少させる効果が期待される。

4. 結 言

スルファミン酸ニッケルめっき浴におけるホウ酸の代替物質の検討を種々行った結果、以下のことを得た。

- (1) 各種添加剤をスルファミン酸ニッケルめっき浴に添加し、ハルセル試験、pH 緩衝性、陰極電流効率、めっき中の pH 安定性を比較した結果、酢酸、プロピオン酸、酢酸ニッケルおよびクエン酸浴で良好なめっき皮膜外観、陰極電流効率、めっき反応中の pH 安定性を示した。
- (2) その 4 種添加剤浴において、ビッカース硬度、延性試験、電着応力を測定した結果、電着応力を除いてホウ酸と同程度のめっき皮膜を得ることができた。しかしながら、クエン酸浴は、ビッカース硬度が 100 Hv 増加した。
- (3) 各 4 種添加剤浴から得られためっき皮膜は、電流密度が高くなるにつれてビッカース硬度は低下し、めっき皮膜の延性や電着応力は高くなった。
- (4) 各 4 種添加剤浴に一次光沢剤を添加することによって、

電着応力が改善されホウ酸と同等以上の物性が得られることが期待される。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省ハイテク・リサーチ・センターの整備事業(平成 17 年度～平成 22 年度)による私学助成を得て行われた。

(Received December 18, 2006 ; Accepted March 22, 2007)

文 献

- 1) K. Kobayakawa and Y. Sato ; Proc. of the 111 th Annual Conference of SFSJ.
- 2) T. Doi, K. Mizumoto, M. Kayashima and S. Tanaka ; *HyomenGijutsu*, **51**, 718 (2000).
- 3) T. Doi and S. Tanaka ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn*, **53**, 335 (2002).
- 4) Yu. D. Gamburg, M. Yu. Grosheva, S. Biallozor and M. Hass ; *Surface and Coatings Technology* **150**, p. 95 (2002).
- 5) 日本プレーティング協会編；実用めっき (I), p. 158 (日刊工業新聞, 槇書店, 1990).
- 6) Y. Tsuru, R. Takamatsu and K. Hosokawa ; *HyomenGijutsu*, **44**, (1), 39 (1993).
- 7) K. Tashiro ; *HyomenGijutsu*, **50**, 140 (1999).
- 8) 電気鍍金研究会；無電解めっき-基礎と応用, p. 26 (日刊工業新聞, 2004).
- 9) 電気鍍金研究会；環境調和型めっき技術, p. 213 (日刊工業新聞, 2004).
- 10) 榎本英彦, 中村 恒；電子部品のめっき技術, p. 107 (日刊工業新聞, 2005).