無電解ニッケルめっき皮膜の特性

黒坂 成吾^a, 佐藤 誠^a

^a 上村工業(株) 中央研究所 (〒 573-0065 大阪府枚方市出口 1-5-1)

Properties of Electroless Nickel Deposit

Seigo KUROSAKA^a and Makoto SATO^a

^a Central Research Laboratory, C. Uyemura & Co., Ltd.(1-5-1, Deguchi, Hirakata-shi, Osaka 573-0065)

Keywords : Electroless Nickel Plating, Properties, Application

1. はじめに

無電解めっきとは「外部電流の代わりに還元剤を用いて自己触媒性のある金属皮膜を析出させる方法」で、①複雑な形状でも均一な厚さに析出可能、②電源等の設備が不要、③不導体上にもめっき可能、④様々な合金皮膜やアモルファス皮膜の形成が比較的容易、等の特長がある。

その中でも無電解ニッケルめっきは従来から多くの開発、改良が報告されており、①析出皮膜の優れた特性、②ニッケル自体の強い自己触媒性、③析出速度が速い、④浴管理が比較的容易、等から他の無電解めっき浴に比べメリットが多い。また、無電解ニッケルめっき浴の組成やめっき条件の選択によって要求に応じためっき皮膜を形成し、不導体表面の導体化や、化学的特性(耐食性・耐薬品性・耐変色性・拡散防止など)、機械的特性(硬さ、柔軟性、耐摩耗性など)、電磁気特性(導電率、接触抵抗、高周波特性、磁性、電磁波遮断性など)、光学的特性(光選択吸収性、光反射性など)、熱的特性(はんだ付け性、耐熱性など)が得られるため、実際の産業分野においても基幹技術として確固たる地位を築いている^{1)~3)}。

無電解ニッケルめっきは、還元剤の種類により、Ni-P(次亜リン酸塩)めっき、Ni-B(ホウ素化合物)めっき、純ニッケル(ヒドラジン)めっきに大きく分類されるが、一般には無電解ニッケルといえば無電解 Ni-P めっきをさすことが多い。

また、上記の各種物性は皮膜中のリン含有率の影響が非常に大きく、要求される皮膜物性に応じて最適なリン含有率を選択することが重要である。

本稿では、まず、無電解 Ni-P めっきを電気ニッケルめっきや無電解 Ni-B めっきなどと比較してそれぞれの特徴を比較する一方、無電解 Ni-P めっき皮膜中のリン含有率に注目し、各種物性面への影響について概説する。さらに、無電解 Ni-P めっき皮膜のリン含有率別応用例を紹介する。

2. 無電解 Ni-P めっき

2. 1 電気ニッケルとの比較

表1に示すように、無電解ニッケルめっき皮膜の特性は、電気ニッケルめっき皮膜と大きく異なっている(本表ではヒドラジン浴は含まない)。コスト面では劣る無電解 Ni-P めっきが工業的に広く普及したのは、従来の電気ニッケルめっきでは得られないユニークな皮膜が得られるためである。

2. 2 無電解 Ni-B めっきとの使い分け

無電解ニッケルめっきの還元剤には、上述のように次亜リン酸塩、ホウ素化合物、ヒドラジンが用いられる。ヒドラジン浴は純ニッケルの皮膜が得られるが、その強い毒性および浴管理や作業面での困難さから、広く使用されるには至っていない。ただし、皮膜構造などが非常に特徴的であり、継続的に研究報告がされている^{4),5)}。

表1 電気ニッケルと無電解ニッケルの皮膜

	無電解 Ni	電気 Ni
組 成	Ni = 87 ~ 99 wt.% (P または B との合金)	Ni = 99.9 ~ 99.5 wt.%
組 織	微結晶~非晶質	微結晶質
比抵抗	5 ~ 200 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	8.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度
密 度	7.6 ~ 8.8 g/cm ³	8.9 g/cm ³
硬さ Hv (0.1) (析出状態)	500 ~ 700	150 ~ 500
磁場中での磁性(析出状態)	非磁性~強磁性	強磁性
塩水噴霧	良好	無電解 Ni より劣る
均一析出性	良好	無電解 Ni より劣る
析出速度	3 ~ 25 $\mu\text{m/hr}$	数十 $\mu\text{m/hr}$
浴 温	30 ~ 94 $^{\circ}\text{C}$	常温 ~ 55 $^{\circ}\text{C}$
浴安定性	電気 Ni より劣る	安定
不導体へのめっき	可	不可

表2 無電解 Ni-P と Ni-B の物性比較

	無電解 Ni-P	無電解 Ni-B
組 成 (PorB 含有率)	P = 1 ~ 13 wt. %	B = 0.3 ~ 1 wt. %
組 織	微結晶 ~ 非晶質	微結晶質
比抵抗	30 ~ 200 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	5 ~ 7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
密 度	7.6 ~ 8.7 g/cm ³	8.6 ~ 8.8 g/cm ³
硬さ Hv (0.1) (析出状態)	500 ~ 700	700 ~ 800
磁場中での磁性 (析出状態)	磁性 ~ 非磁性	強磁性
はんだ付け性	Ni-B より劣る	良好
内部応力	弱い圧縮 ~ 引張	強い引張
耐食性	良好	Ni-P より劣る

無電解 Ni-B めっき皮膜は、はんだ付け性や加熱による耐変色性に優れ、また熱処理しなくても硬いという特長を有する。ただし、めっき浴が不安定かつ高価で、皮膜の引っ張り応力が高いなどのデメリットもあり、一部の電子部品用途などに、はんだ接合性や耐熱変色性などを生かして使用されているが、無電解 Ni-P めっきに比べてその使用量は少ない。表2に、無電解 Ni-B めっきと無電解 Ni-P めっきとの皮膜物性を比較した。

2.3 リン含有率の影響

無電解 Ni-P めっきは、皮膜中のリン含有率によって、以前は、低リン、中リン、高リンの三タイプに大きく分類されていたが、最近では、低リン、中低リン、中リン、中高リン、高リンの五タイプに分類されることが多くなってきた^{6)~15)}。

リン含有率が4%程度以下の低リンタイプの特長として、めっき析出状態でも皮膜が硬い、耐アルカリ性に優れる、特殊素材への密着性が良い、還元効率が高い、保存条件が良ければはんだ濡れ性に比較的優れる等が挙げられる。ただし、浴寿命がやや短い、高コストである等で他のタイプに比べ劣る場合もある。

リン含有率が6~8%前後の中低リンタイプの長所は、パターン性が良好であり無電解金めっきの付きまわりが良いことで、プリント基板やパッケージ関係の金下地めっきとして使われることが多い。

リン含有率が9%前後の中リンタイプは、早くから一般的に使用されてきた。特長は、優れた耐食性、防食性に加えて、浴の使い易さ、析出速度の速さ、一般素材への付きまわりの良さ、等が挙げられ、諸物性のバランスが取れているため汎用性が高く用途が広い。

リン含有率が10~11%前後の中高リンタイプの長所は、耐食性や耐酸性が良く、高リンタイプより析出速度が速いので、使い勝手が良く、このタイプも汎用性が高い。

リン含有率が12%程度以上の高リンタイプの特徴は、比較的高温で熱処理しても非磁性を維持する、耐酸性に優れる、浴が安定で濁りにくい等が挙げられる。ただし、析出速度が遅く、比較的光沢が無い等の短所もある。適用例としては、非磁性特性を生かしたハードディスクの下地めっきとしての実績が非常に大きい。

無電解 Ni-P めっき皮膜の結晶構造は、リン含有率が約4.5%以下であれば微結晶、約10.5%以上ではアモルファスの単一相となるが、その間のリン含有率では微結晶とアモルファスの異なる二層から構成される領域となることが報告されている。これら Ni-P 皮膜の結晶構造変化も多様な皮膜物

性を生み出す一因となっている¹⁶⁾。

2.4 硫黄系添加剤の影響

無電解 Ni-P めっきは皮膜中のリン含有率による分類以外に、浴中に硫黄系添加剤を含有するかどうかで分類することもできる。一般的には、浴の性能を重視するなら硫黄系添加剤を含有するタイプを、皮膜の性能を重視するなら硫黄系添加剤を含有しないタイプを選択するのが良い^{17)~20)}。

硫黄系添加剤を使用する際のメリットは、析出速度のアップ、付きまわり性の改善(かじりや肩薄の防止)、不純物としての金属イオンの持ち込み許容量の向上、皮膜応力(特に引張応力)の緩和であり、表面の平滑性を増すことにより光沢が良くなる場合もある。アルミニウム展延材へめっきする際には、ジンケート処理からの持ち込みによる亜鉛イオンや鉄イオンおよび素材の溶け込みによるアルミニウムイオンが浴中に蓄積し、めっき反応性や析出速度を低下させ、皮膜外観を悪化させるが、硫黄系添加剤を含有することにより、これら浴性能の低下を軽減できる。ただし、アルミニウムダイカストにめっきするときには、このことに加えて前処理の適切化と浴の安定化も重要なファクターとなる。

硫黄系添加剤を使用する際のデメリットとして、皮膜の耐食・耐薬品性の悪化と脆化など物性の低下が挙げられる。また、めっき液中に含まれる硫黄系添加剤は、通常極微量であるが、その濃度管理が非常に重要である。なお、めっき浴に硫黄系添加剤を加えると皮膜中のリン含有率低下を招くので、一般的には中高リンタイプおよび高リンタイプの浴には用いられない。

3. 無電解 Ni-P めっき皮膜の物性

3.1 耐食性

一般環境における耐食性の評価は塩水噴霧試験で代表されることが多いが、皮膜の欠陥(ピンホール)を減少させ、素材自体の腐食あるいは素材-皮膜間のガルバニック(異種金属の接触による)腐食を起こし難くすることが重要である。森河らはめっき厚さや、素材の種類と粗さが防食性能や皮膜欠陥に及ぼす影響を調べ、めっき厚みが薄いほど、素材表面が粗いほど耐食性が悪くなることを報告している²¹⁾。また、無電解 Ni-P めっき浴組成自体も影響を与える場合がある。なかでも錯化剤や安定剤の影響は大きい。一例として、重金属安定剤濃度が耐食性に及ぼす影響を図1に示す。この図は、めっき膜厚3 μm にて塩水噴霧試験を24時間行ったときの結果である。特に無研磨品を用いた場合では、重金属安定剤濃度が高いほどレイティングナンバーが低下し、皮膜欠

図1 重金屬安定剤濃度が耐食性に及ぼす影響

図2 熱処理温度に対する皮膜高度の変化

陥が発生しやすくなることが確認された。過剰な安定剤の添加により付きまわり性が低下したことが原因と考えられる。

耐食性が要求される場合、無電解 Ni-P めっきは付きまわり性の良い中リンタイプや中高リンタイプが選択されることが多い。最近では、塩水噴霧試験やフェロキシル試験などの従来からある耐食性評価試験以外にも、腐食性ガスによる試験なども重要な評価手法となってきた²²⁾。

3.2 耐薬品性

耐酸性を求める場合は、中高リン以上のリン含有率を有する無電解 Ni-P めっき皮膜が良い。これらはアモルファス構造であるため腐食の開始点となる粒界がないことやニッケルが活性溶解するために表面のリン濃度が高くなり、保護性のある非晶質のリン酸塩皮膜が形成するために耐食性が向上すると考えられる^{23),24)}。また、通常このタイプは硫黄系添加剤を含有しないので、このことも耐食性を向上させている一因となっている。

一般に、無電解 Ni-P めっきは酸性雰囲気よりはアルカリ性雰囲気に強く、耐アルカリ性は低リンタイプが特に良い²⁵⁾。ただし、素材に貫通するピンホールには注意が必要である。

3.3 はんだ濡れ性

一般には、無電解 Ni-P めっきのはんだ付け性に関しては、低リンタイプは良好な保存環境下では酸化膜を形成し難く、不動態皮膜を形成しやすい中高リン以上の皮膜よりもはんだ濡れ広がり若干良好と言われている。ただし、はんだ濡れ広がり清浄な無電解 Ni-P めっき皮膜表面をいかに維持しておけるかがポイントであり、めっき中およびめっき後の環境雰囲気に耐え得る皮膜であることも重要となる。その点では硫黄系添加物を含有しない方が有利である。また、実際のリフロー条件(リフロー装置、はんだ種類、フラックスの有無や種類など)も、はんだ濡れ性に極めて大きく影響する。

はんだと無電解 Ni-P めっき皮膜との接合部界面にはリン濃縮層が形成されるが、高い接合信頼性を確保するためにはこの層を薄くすることが重要であり、その厚さははんだ組成や無電解 Ni-P めっき皮膜中のリン濃度に依存することが報告されている²⁶⁾。

3.4 硬さと耐摩耗性

無電解 Ni-P めっき皮膜の熱処理後の最大硬さは浴種にかかわらず、おおよそ Hv(0.1)で 950 程度である。ただし、リン含有率により最大硬さになる熱処理温度は変わり、リン含

有率が高いほどより高温あるいは長時間処理を必要とする。例として、図2に各種リン含有率めっき皮膜の熱処理温度に対する硬さの変化を示す。硬さの調整には熱処理時間にも依存するので、温度と時間の管理が重要である。熱処理すると、ニッケル金属や Ni-P 化合物の結晶が形成され、これらは塑性変形時の転位の移動を阻害するため、結果として析出硬化と呼ばれる硬化現象が起こる。このことが硬さが増す理由である。ただし、低リンタイプは析出時から既に微結晶構造を有するため、熱処理無しで Hv(0.1)で 700 程度と硬い。従って、素材と皮膜間の熱膨張係数の違いや加熱による素材の劣化などで熱処理できない場合である程度の硬さを求められる際には、低リンタイプの無電解 Ni-P めっきが用いられることがある。

耐摩耗性は硬さと密接に関係しており、一般的に硬いほど耐摩耗(特に耐アプレシブ摩耗)性が良い傾向がある。ただし、摩耗環境や条件にもよるので一概には言えないが、より耐摩耗性が必要な場合は PTFE や SiC など共析させた複合めっき皮膜が使われる場合もある^{27)~29)}。

3.5 電気、磁気特性

無電解 Ni-P めっき皮膜は、リン含有率に応じて異なった比抵抗値を持つ。高リンタイプ皮膜は、電気抵抗が大きく、かつ抵抗温度係数(TCR)は小さいので、抵抗体としての用途がある^{30),31)}。

磁性(ここでは磁場に置かれた場合の磁化しやすさ)もリン含有率に依存しており、低リン皮膜は析出皮膜が微結晶構造であるため、めっき時から磁性を有する。めっき析出状態で非晶質であるめっき皮膜は、熱処理されなければ基本的には非磁性であるが、熱処理によって結晶化すると磁化する。図3に、リン含有率の違いによる熱処理温度と飽和磁束密度の関係(熱処理時間:1時間、印加磁場:2.5 kOe)を示す。高温で熱処理されても、高リンタイプの無電解 Ni-P めっき皮膜は非磁性を保ち易いことがわかる。

抵抗体および磁性材料としては、無電解 Ni-P めっきをベースとした無電解 Ni-Cu-P めっきなど多元合金皮膜の応用例も多い^{32)~34)}。

3.6 Pb フリー化

近年、様々な環境規制に対応するため無電解ニッケルの安定剤として使用されている鉛の減量およびそのフリー化が進

図3 熱処理温度と飽和磁束密度の関係

図4 各種安定剤による耐食性の変化

んでいる。鉛代替原料としては各種タイプが提案および実用化されている^{35)～37)}。上述のように、無電解 Ni-P めっき皮膜物性は皮膜中のリン含有率の影響が非常に大きいが、安定剤種によっては皮膜物性に影響を与える場合がある。図4に、各種の鉛代替安定剤を使用しためっき浴を用いて作製した膜厚3μmのテストピースを8時間と24時間で塩水噴霧試験を行った時の結果を示す。鉛代替安定剤として、タイプA, B, Cの3種類を比較した結果、安定剤種の選択によっては、タイプCのように従来のPb安定剤よりも格段に耐食性に優れた皮膜が得られた。

4. 無電解 Ni-P めっき皮膜の応用例

無電解ニッケルめっきは様々な産業で広く使われており、用途をすべて書き出すのは困難であるが、表3に主なものを示す。また、無電解ニッケルめっきの具体的な応用事例を皮膜の機能面から分類して、表4に示す。このように、多くの分野で利用されていることから工業的に不可欠な表面処理であることがわかる。

表3 無電解 Ni めっきの主な用途

分野	用途例	目的
電気	水晶発振子、パワートランジスタ、接点、リードフレーム、コンデンサー、ITO、ICパッケージ、セラミック基板、ハードディスク基板・部品、Auめっき下地	耐食、硬さ、耐摩耗、はんだ付け、非磁性、導電性、電気抵抗
器械	コピーロール、シャフト、ばね、弁、ねじ、歯車、タンク、軸受け、ベアリング、マイクロモーター、カメラ部品、コンピュータ部品、時計・自動車部品(ブレーキ、シリンダー、エンジン、ピストン)	耐食、耐摩耗、装飾、寸法精度(肉盛り)、硬さ
船舶・航空	水圧系機器、スクリュー、電気系統部品、配管	耐食、耐摩耗、硬さ
化学	電解槽、輸送管、バルブ、ポンプ、ろ過機、反応槽	耐薬品、耐変色、耐摩耗
樹脂	金型、射出成型用シリンダー、携帯電話ケース	耐食、耐摩耗、離型性
食品・医療	バルブ、シャフト	耐食、耐摩耗、洗浄性
レジャー	釣り針、編み針	耐食、装飾
その他	ボタン、形状記憶合金、水素吸蔵合金、焼結磁石	耐食、装飾、内部保護

表4 無電解 Ni めっきの応用例

機能	適切な無電解 Ni	応用例
耐食性(耐塩水噴霧)	中 P タイプ	シャフト、鋳物、ヒートシンク、ブレーキピストン、真空振動子
硬さ(耐摩耗性)	中 P タイプ 低 P タイプ	ピストン 軸受け、共析めっきマトリクス
磁気特性(非磁性、強磁性)	高 P タイプ 低 P タイプ	ハードディスク基板下地、ボタン、針、安全ピン Fe 系部品代替品
電気抵抗(TCR)	高 P タイプ	チップ抵抗体
導電性付与	Ni-P タイプ	プラスチック部品
粉塵防止	Ni-P タイプ	精密機器ケース、ハードディスク部品
耐酸性	高 P タイプ	腐蝕環境設備
耐アルカリ性	低 P タイプ	耐薬品設備
はんだ付け性 (ワイヤーボンディング性)	Ni-B タイプ	セラミック基板、ICパッケージ
溶融接合性	Ni-P タイプ	高融点金属の接合部品
接着性	Ni-P タイプ	焼結合金磁石
拡散防止(耐熱性)	Ni-B タイプ	電子部品
電磁波シールド	中 P タイプ等	パソコンケース
密着性	低 P タイプ等	ITO 基板、ポリイミド、ガラス
金下地性	中低 P タイプ	接点、基板

5. おわりに

我が国はものづくり立国を基本にしており、その時代の要求に応じて各種産業が大きく発展してきた。その技術の根幹には常にめっきが応用され、今ではその用途は非常に多岐にわたっている。その中で、無電解ニッケルめっきは、皮膜中のリン含有率などをコントロールすることにより種々のユニークな特性を出し、その結果として広範囲な応用研究も進められてきた。無電解 Ni-P めっきをベースとした、異種金属との多元合金めっき皮膜や異種材料との複合めっき皮膜などもその特長的な機能物性を利用して様々な分野で用いられている。

今後も各業界からさらなるめっき技術の展開が求められるであろうし、基礎研究的な新規めっき皮膜の開発とその応用の進展も切望されている。

(Received December 19, 2013)

文 献

- 1) 田代雄彦; 表面技術, **50**, 140 (1999).
- 2) 斎藤 圃; 表面技術, **53**, 2 (2002).
- 3) 佐藤 誠; UYEMURA TECHNICAL REPORTS, No.51, 3 (2002).
- 4) 田代雄彦, 本間英夫; 表面技術, **53**, 31 (2002).
- 5) 八重真治, 濱田隆弘, 横山敦之, 伊藤 潔, 福室直樹, 松田 均; 表面技術, **55**, 89 (2004).
- 6) R. P. Tracy, P. Kuzyk; *Plating and Surface Finishing*, **76**, 1, 30 (1989).
- 7) T. Bleeks, G. Shawhan; *Metal Finishing*, **87**, (10), 21 (1989).
- 8) M. Bayes, I. Sinitskaya; *EN Conference*, **91**, (17), 1 (1991).
- 9) R. N. Duncan; *Plating and Surface Finishing*, **73**, (7), 52 (1986).
- 10) J. N. Balarage, S. K. Seshadri; *Metal Finishing*, July, 8 (1999).
- 11) D. Cullen; *IPC Printed Circuits Expo*, **1998**, S18-5 (1998).
- 12) J. Coderre; *IPC Printed Circuits Expo*, **1998**, S18-4 (1998).
- 13) G. Milad, R. Mayes; *Metal Finishing*, January, 42 (1998).
- 14) P. Backus, K. Johal, D. Metzger, H. J. Schreier; *Trans. IMF*, **78**, (2), B12 (2000).
- 15) 岡 博幸; 表面技術, **53**, 7 (2002).
- 16) R. N. Duncan; *Plating and Surface Finishing*, **83**, 65 (1996).
- 17) J. S. Sallo, J. Kivel, F. C. Albers; *J. Electrochem. Soc.*, **110**, (8), 890 (1963).
- 18) J. Kivel, J. S. Sallo; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, (12), 1201 (1965).
- 19) J. P. Bonino, P. Poudroux, C. Rossignol, A. Rousset; *Plating and Surface Finishing*, April, 62 (1992).
- 20) H. Keping, J. L. Fang; *Metal Finishing*, February, 73 (1997).
- 21) 横井昌幸, 城間成信, 森河 務; 大阪府立産業技術総合研究所報告 技術資料 No.3 (1993).
- 22) 須賀茂雄, 渡辺 真; 表面技術, **63**, 670 (2012).
- 23) 小若正倫; 表面技術, **40**, 387 (1989).
- 24) 松岡政夫, 小川哲司, 岩倉千秋; 表面技術, **42**, 52 (1991).
- 25) 内田廣記, 竹 義成, 日根文男; ソーダと塩素, **3**, 89 (1991).
- 26) 長南安紀, 小宮山崇夫, 大貫 仁; 表面技術, **54**, 124 (2003).
- 27) 佐藤雅亮; 表面技術, **60**, 27 (2009).
- 28) R. N. Duncan; *Metal Finishing*, **86**, (9), 33 (1989).
- 29) 松村宗順; 表面技術, **42**, 1104 (1991).
- 30) 松岡政夫, 今西伸二, 林 忠夫; 近畿アルミニウム表面処理研究会誌, No.136, 4 (1989).
- 31) 中岸 豊; 表面技術, **48**, 380 (1997).
- 32) 松井富士夫, 中山郁雄; UYEMURA TECHNICAL REPORTS, No.16, 20 (1988).
- 33) G. O. Mallory, T. R. Horhn; *Plating and Surface Finishing*, **66**, (4), 40 (1979).
- 34) H. Nawafune, T. Uegaki, S. Mizumoto; *Trans. IMF*, **76**, (6), 231 (1998).
- 35) 吉田順治; UYEMURA TECHNICAL REPORTS, No.59, 27 (2006).
- 36) 橋本大督; UYEMURA TECHNICAL REPORTS, No.63, 24 (2008).
- 37) 杉崎 敬; 表面技術, **57**, 866 (2006).