研 究

無電解コバルトメッキ皮膜の性状†

鷹野 修*・井上雅隆*・青木公二*・石橋 知*

Properties of plated Films of Electroless Cobalt

Osamu TAKANO*, Masataka INOUE*, Koji AOKI* and Satoru ISHIBASHI*

The plated films of electroless Cobalt deposited from the following 4 kinds of baths were examined macroscopically, microscopically, and by roughness tester; and the effects of fundamental conditions of the bath on the properties of films were investigated.

- (1) CoSO_4 0.07 mol/l, NaH_2PO_2 0.2 mol/l, Na-Citrate 0.2 mol/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.6 mol/l, pH = 9 ~ 10 (A-C Type bath)
- (2) CoSO_4 0.08 mol/l, NaH_2PO_2 0.2 mol/l, Na-Tartrate 0.5 mol/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.6 mol/l, pH = 9 ~ 10 (A-T Type bath)
- (3) CoSO_4 0.05 mol/l, NaH_2PO_2 0.2 mol/l, Na-Citrate 0.2 mol/l, H_3BO_3 0.5 mol/l, pH = 7 ~ 8 (C-C Type bath)
- (4) CoSO_4 0.05 mol/l, NaH_2PO_2 0.2 mol/l, Na-Tartrate 0.5 mol/l, H_3BO_3 0.5 mol/l, pH = 9 (C-T Type bath)

The appearance of the deposit depended on the kinds and concentrations of complexing agents in the bath. Namely, types of the baths were arranged in descending order of the brightness of plated films as follows:

$$\text{A-C} > \text{C-C} > \text{A-T} > \text{C-T}$$

When the plating was carried out in the bath of the same composition, the film obtained had less bright appearance as the rate of deposition was greater.

The surface state of the plated film was worse as the film was more thick, in particular, the tendency was remarkable in the baths of tartrate type.

Ammonium sulfate present in ammoniacal alkaline baths improved the surface state of plated films. The optimum concentration of ammonium sulfate was 0.6 mol/l. Though thiourea was an effective brightener for these baths, its optimum amount of addition depended on the type and pH of plating baths.

1. 緒 言

近年、高密度磁気記録材料として、強磁性メッキ皮膜が着目され、多数の研究成果が発表されている¹⁾²⁾³⁾。無電解コバルトメッキ皮膜はニッケルのそれと異なり、無光沢性の外観を持ち、結晶質で強磁性を示すため、その磁気特性に関して D. Fisher らの報告⁴⁾⁵⁾⁶⁾が見られる。しかしこれらの研究は、特定の浴 (A-C 浴) だけを対象とし、各種の浴について系統的に研究した報文は見

当らず、またメッキ浴条件と皮膜の性状との関係も明らかでない。

著者らは、実用的な硫酸コバルト一次亜リン酸型無電解コバルトメッキ浴として、酒石酸塩またはクエン酸塩添加のカセアルカリ性およびアンモニアアルカリ性浴を選定し、これらの浴条件と析出速度の関係を前報⁷⁾で報告した。引続き今回は、これら各浴からのメッキ皮膜の性状を比較検討し、浴条件の性状に及ぼす効果を明らかにした。

2. 実験方法

2-1 皮膜の作成

500 ml または 1000 ml のフラスコをメッキ槽とし、

† コバルトおよびその合金の無電解メッキに関する研究 (第2報)

* 姫路工業大学 (兵庫県姫路市伊伝居)
Himeji Institute of Technology

長時間メッキする場合は、浴組成および pH の変動を抑制するため還流冷却器をつけ、湯浴による間接加熱で所定の温度に保った。素材は、前報⁷⁾と同様の前処理を施した銅板または真チウ板を使用し、重量法によって皮膜厚さを決定した。

2-2 表面アラサ測定と顕微鏡観察

表面アラサ測定用としては、加圧して十分うねりを除いた 2.5 cm×2 cm×0.02 cm の銅板を素材とし、アラサ計は、小坂研究所製 S-D-5 型を用い、横倍率×100、縦倍率×10,000、荷重 0.2 g で測定した。

皮膜の光沢性を肉眼観察、表面状態を光学顕微鏡および電子顕微鏡（二段レプリカ、カーボンシャドウイング法）によって観察した。断面状態の観察は、30 μ 以上の厚さにメッキした皮膜を樹脂に埋込み、エメリー研磨、バフ仕上げ後、Merica 液（70% 硝酸 50 ml + 50% 醋酸 50 ml）、または塩化第 2 鉄—アルコール液（塩化第 2 鉄 5 g + 濃塩酸 2 ml + エチルアルコール 99 ml）で 1 min 前後エッチングして被検試料とした。

3. 実験結果および考察

3-1 皮膜の外観

3-1-1 膜厚の影響

第 1 表に示す各浴で、銅素地上に厚サを変えて析出させたメッキ皮膜の外観を第 2 表にまとめた。4 種の浴共に、膜厚 1 μ 以下では良好な光沢メッキで、浴種による差は認め難く、むしろ素地の影響が現われやすい。膜厚の増加は一般に外観を劣化させるが、その程度は、浴種により著るしく異なり、5 μ 以下で光沢性浴と無光沢性浴の差が明瞭となり、しだいにその差が増大する。

3-1-2 析出条件の影響

pH: 各浴の pH を変化させ、一定の膜厚にメッキし

第 2 表 各種メッキ浴からの皮膜の外観

浴 種	膜 厚 (μ)	外 観
A—T—10	1.2	半 光 沢
	4.0	灰白色無光沢
	10.0	灰白色無光沢
A—C—10	1.1	光 沢
	4.1	光 沢
	10.1	光 沢
C—T—9	1.8	半 光 沢
	5.2	灰白色無光沢
	12.3	灰白色無光沢
C—C—8	1.0	半 光 沢
	6.4	半 光 沢
	11.7	灰白色無光沢

第 1 表 無電解コバルト標準メッキ浴組成

浴 種 成 分	アンモニア— アルカリ浴		カセイ—アル カリ浴	
	酒石酸浴	クエン酸浴	酒石酸浴	クエン酸浴
略 称	A—T	A—C	C—T	C—C
	M/l	M/l	M/l	M/l
硫酸コバルト	0.08	0.07	0.05	0.05
次亜リン酸ナトリウム	0.2	0.2	0.2	0.2
酒石酸ナトリウム	0.5	—	0.5	—
クエン酸ナトリウム	—	0.2	—	0.2
ホ ウ 酸	—	—	0.5	0.5
硫酸アンモニウム	0.6	0.6	—	—
pH	9~10	9~10	9	7~8
析 出 速 度 mm/h	0.016	0.015	0.015	0.010

たときの外観を調べ、第 3 表の結果を得た。C—C 浴を除いて、pH の影響はほとんど認められず（C—C 浴では pH の上昇するほど光沢性が増す）、むしろ錯化剤の種類が大きく影響し、クエン酸浴が酒石酸浴より常に光沢性が優れている。また、pH とメッキ速度の関係を示す第 1 図と比較すると、同一組成の浴において、析出速度の大きい条件下で得られた皮膜は、概して光沢性が劣る傾向が認められる。以上の結果から、外観の良好な浴の順に A—C—8, 9, 10, C—C—10, 9 となり、これらの浴からの皮膜は、無電解ニッケルメッキの光沢に劣らず、やや黒っぽい色調のニッケルメッキに比べ、銀白色で外観がむしろ優れている。

温度: もっとも析出速度の大きい、C—T—9 浴の温度を変化させて、浴温の外観に及ぼす影響を調べた結果が第 4 表である。浴温度と析出速度の関係は第 2 図のとおりで、温度上昇につれ速さは指数関数的に増加する。こ

第 3 表 pH の異なる各種メッキ浴からの皮膜の外観

浴 種	pH	膜厚(μ)	外 観
A—T	8.0	32.4	半 光 沢
	9.0	37.3	白色無光沢
	10.0	34.5	灰白色無光沢
A—C	8.0	37.9	光 沢
	9.0	37.8	光 沢
	9.8	30.2	光 沢
C—T	7.0	34.8	灰黒色無光沢
	8.0	30.2	灰黒色無光沢 縞状
	9.0	40.3	灰黒色無光沢 粗粒
C—C	7.0	31.4	半 光 沢
	8.0	32.2	灰色無光沢
	9.0	29.9	光 沢

第4表 C-T-9 浴における浴温の影響

浴 種	温 度 (°C)	pH	膜 厚 (μ)	メッキ時間 (min)	外 観
C—T—9	70 $\pm$ 1 °C	9.0	28.3	1200	灰白色無光沢
	80 $\pm$ 1 °C	9.0 $\sim$ 8.9	75.4	690	灰 色無光沢
	93 $\pm$ 1 °C	9.0	40.3	130	灰黒色無光沢 粗

の場合も、速度の小さい低温時ほどメッキの光沢性は良くなっているが、70°Cにおいてもなお光沢メッキとはならず、浴温を低下させることは、急激な析出速度の減少の割に光沢性には影響が小さい。

3-1-3 浴成分濃度の影響

C-C-9浴の第1表の条件で、特定の成分濃度のみを変えて得られた皮膜について、各成分濃度と外観との関係を調べた。まずコバルトイオン濃度については、低濃度のときほど光沢性は良好で、0.05 M 以下が光沢性、0.07 M で半光沢、0.1 M 以上では無光沢の粗雑な表面となり、きわめて顕著な効果が認められる。0.15 M/l のときには、2 h メッキの後に浴分解が起こり、コバルトイオン濃度の増大は浴の不安定化を招く。

次亜リン酸ナトリウム濃度の影響は、0.1 M/l 以下では析出速度が著るしく低下し、また 0.25 M/l 以上では浴が不安定となるため、この濃度範囲においては、0.2 M/l のとき光沢性は最良と思われたが、次亜リン酸塩濃度による光沢性の差異はそれほど大きくはない。

錯化剤であるクエン酸ナトリウム濃度の影響は、第5表に示されるとおり、0.1 M/l 以下では浴が不安定化し、皮膜の外観も悪くなる。0.2 M/l 以上では、高濃度側ほど光沢性はよい。しかし 0.3 M/l 以上では、析出速度の低下が著るしい。以上の結果から、0.2 M/l 付近が適当な濃度と考えられる。

3-1-4 硫酸アンモニウム添加の影響

もっとも外観の悪い A-T-10 浴について、硫酸添加の皮膜外観に及ぼす効果を調べた結果は、第6表のとおり

第1図 各種標準メッキ浴の pH と析出速度

第2図 C-T-9 浴における浴温度と析出速度

第5表 C-C-9 浴における成分濃度の外観に及ぼす影響

成分濃度 M/l	膜厚 (μ)	外 観
CoSO₄		
0.01	30.0	光 沢 良好
0.03	30.8	光 沢
0.05	67.6	光 沢
0.07	67.2	灰白色 無光沢
0.10	43.1	灰 色 無光沢 粗面
0.12	62.1	黒色を帯び、無光沢 粗面
NaH₂PO₂		
0.10	31.2	半 光 沢
0.15	27.1	半 光 沢
0.20	29.9	光 沢
0.25	30.7	半 光 沢
Na₃Cit		
0.10	28.0	灰色 無光沢
0.20	29.9	光 沢
0.30	30.9	光 沢 良好

である。無添加時の黒色メッキから、硫酸添加によって著るしく外観が改善される。しかし、0.8 M/l 以上に濃度が増すと、逆に表面の荒れる傾向が認められる。よって析出速度と皮膜の光沢性の点から、0.5 $\sim$ 0.6 M/l 濃度の硫酸添加が適当である。硫酸の存在は、浴の緩衝作用を増大してメッキ反応の進行にともなう pH 低下を抑制し、浴を安定化するため、これが表面状態の改善に役立つのであろう。

3-1-5 ホウ酸添加の影響

カセイアルカリ浴におけるホウ酸のメッキ反応促進作用および析出皮膜の改善作用については、前報⁷⁾においてもふれた。ホウ酸の促進作用がもっとも顕著に認められる C-T-9 浴において、外観に及ぼすホウ酸添加の影響を第7表にまとめた。無添加時の速度は小さく、30 min 間メッキしてもなお素地が部分的に見えるまだらな状態であるが、ホウ酸の添加により、メッキのツキマワリが

第 6 表 A-T-10 浴における硫酸アンモニウム添加の効果

硫酸濃度(M/l)	膜厚(μ)	外 観
0	2.2	灰黒色 無光沢 粗面
0.2	2.7	灰黒色 無光沢 粗面
0.4	1.7	灰白色 無光沢
0.6	2.0	灰白色 無光沢
0.8	1.6	半光沢〜無光沢 荒れる
1.00	1.9	半光沢〜無光沢 荒れる

良好となり、光沢性も若干改善される。速度を考慮し、結局 0.5 M/l のホウ酸添加が適当であろう。

3-1-6 チオ尿素添加の影響

チオ尿素は、第 1 種光沢剤として電着浴において広く用いられ、また無電解ニッケルメッキ液中に微量添加するとき、浴の安定化作用を示すことが報告されている⁸⁾。第 3 図および第 8 表は、C-T-9 浴中に 30 mg/l までのチオ尿素を添加したときの析出速度と皮膜の外観を示したものである。速度は、5 mg/l 付近をピークとしてかなり促進されるが、10 mg/l 以上では急激に抑制され、20 mg/l 以上でメッキ反応はほとんど停止する。皮膜の光沢性は、速度の極大を示す 5 mg/l 付近から顕著に改善され、添加量の多いほど良好となるが、15 mg/l 以上のとき、若干表面の荒れる傾向が認められた。よって C-T-9 浴においては、5〜10 mg/l のチオ尿素の添加が適当と認められる。この添加量は、浴の種類および pH によって大きくその適量を異にするが、これらの詳細ならびに浴の安定化作用については別に報告する。

3-2 表面アラサ

メッキ条件の表面アラサに及ぼす影響について、表面アラサ計による検討を行なった。アラサの表示法としては JIS B 0601 に従い、実際のアラサ曲線と最大高サ H_{max} をもって表わした。

3-2-1 膜厚と表面アラサ

第 1 表の条件で析出させた 4 種のメッキ浴からの皮膜の厚さと表面アラサの関係は、第 4 図のとおりである。いずれの浴からの皮膜も、厚サの増加につれて表面アラ

第 3 図 C-T-9 浴におけるチオ尿素添加量と析出速度

第 7 表 C-T-9 浴におけるホウ酸添加の効果

ホウ酸濃度(M/l)	膜厚(μ)	外 観
0.17	4.1	無光沢 不均一
0.33	6.0	無光沢
0.50	4.9	無光沢
0.67	3.9	無光沢
0.83	3.7	無光沢

第 8 表 C-T-9 浴におけるチオ尿素添加の効果

チオ尿素添加量(mg/l)	膜厚(μ)	メッキ時間(min)	外 観
0	2.9	12	灰白色無光沢
3	3.1	10	灰白色無光沢
5	3.3	10	半光沢
10	3.0	10	光 沢
15	3.9	35	光沢良好、やや荒れる
20	5.1	360	光沢、荒、縞模様
30	0.5	360	光 沢

サは大となるが、その程度は浴の種類によって差が著るしく、アラサの大きくなりやすい順に A-T > C-T > C-C > A-C となり、酒石酸浴よりもクエン酸浴の表面アラサが小さく、外観の場合とその傾向がほぼ一致する。

3-2-2 硫酸アンモニウム添加の影響

A-T-9 浴における硫酸添加の析出皮膜表面のアラサ

浴 種	膜 厚	表面アラサ曲線	H_{max}
銅素地			0.3
A-T-10	1.2 μ		0.35
	4.0		1.20
	10.0		2.30
A-C-10	1.1 μ		0.35
	4.1		0.40
	10.1		0.30
C-T-9	1.8 μ		0.80
	5.2		0.70
	12.3		0.60
C-C-8	1.0 μ		0.40
	6.4		0.65
	11.7		0.75

第 4 図 各種浴からの皮膜厚サと表面アラサの関係

第 9 表 A-T-9 浴における硫酸添加量と表面アラサ ($H_{\max}$)

硫酸濃度 (M/l)	膜 厚 (μ)	$H_{\max}$ (μ)
0.0	2.2	0.25
0.2	2.6	0.45
0.4	1.7	0.40
0.6	2.0	0.20
0.8	1.6	0.50
1.0	2.0	0.40

に及ぼす影響は、第 9 表に示される。浴中の硫酸濃度の増加によって表面アラサは減少し、0.6 M/l のとき最小値となるが、0.8 M/l 以上の濃度ではふたたびアラサが増大する。このことは、外観 (3-1-4) とその傾向が一致する。

3-2-3 ホウ酸添加の影響

C-T-9 浴における、ホウ酸添加量と表面アラサの関係を第 10 表に示す。第 10 表よりホウ酸添加は、表面アラサにそれほど大きな影響を及ぼさないことが分る。

3-2-4 チオ尿素添加の影響

C-T-9 浴にチオ尿素を添加したときの結果は、第 11 表のとおりである。チオ尿素 10 mg/l 濃度のとき最小アラサを示し、それ以上の濃度でふたたび荒れる傾向が見られ、外観の場合の結果とよく対応している。以上の結果から、外観、光沢性と表面アラサとは必ずしも直接関連するものではないが、ほぼ対応する結果が得られた。

3-3 表面の顕微鏡観察

各種のメッキ浴条件下で析出させた皮膜表面を顕微鏡

第 10 表 C-T-9 浴におけるホウ酸濃度と表面アラサ ($H_{\max}$)

ホウ酸濃度	膜 厚 (μ)	$H_{\max}$ (μ)
0.17 M/l	2.4	1.05
0.33	3.4	0.95
0.50	2.8	0.80
0.67	2.2	1.20
0.83	2.1	0.70

第 11 表 C-T-9 浴におけるチオ尿素添加量と表面アラサ ($H_{\max}$)

チオ尿素添加量	膜 厚 (μ)	$H_{\max}$ (μ)
0 ppm	2.9	0.55
3	3.1	0.25
5	3.3	0.30
10	3.0	0.25
15	3.9	1.00
20	5.1	0.70
30	0.5	0.30

観察し、外観および表面アラサと対比した。

3-3-1 膜厚と顕微鏡写真

各種メッキ浴から得られた、厚サの異なる皮膜表面の写真を写真 1 に示した。これらは、3-2-1 に用いたと同一の試料である。写真 1-(a) は、前処理した銅素地表面である。A-T および C-T の酒石酸浴ではナシ地状組織を呈するが、A-C および C-C のクエン酸浴からは、平滑な面かまたは球状析出物が認められる。いずれの場合にも

(a) 銅素地 (前処理後)

(b) A-T-10 膜厚 1.2 μ

(c) A-T-10 膜厚 4.0 μ

(d) A-T-10 膜厚 10.0 μ

(e) A-C-10 膜厚 1.1 μ

(f) A-C-10 膜厚 4.1 μ

写真 1 ((a)~(f)) 各種メッキ浴からの皮膜の表面顕微鏡写真 ($\times 600 \times 0.73$)

(g) A-C-10 膜厚 10.1μ (h) C-T-9 膜厚 1.8μ (i) C-T-9 膜厚 5.2μ (j) C-T-9 膜厚 12.3μ (k) C-C-8 膜厚 1.0μ (l) C-C-8 膜厚 6.4μ

写真1 (g)~(m) 各種メッキ浴からの皮膜の表面顕微鏡写真
($\times 600 \times 0.73$)

厚サの増加にともない表面の凹凸が荒くなり、粒子サイズが増大する。特に A-T 浴でその傾向が顕著で、表面の荒れやすい浴種の順序は、表面アサのそれに一致する。写真2は、A-C-10 浴の浴組成および pH 変動を極力抑えて、 $1\mu \sim 50\mu$ までの各種厚サのメッキ皮膜の表面顕微鏡写真を示す。写真2-(a)は、真チウ素地のそれであり、酸洗い時に Zn と Cu の溶解性が異なるため、

不均一な表面状態を示し、最初のコバルトが活性部から析出し、群落状に発達している(写真2-(b), (c))。膜厚の増加につれ

(m) C-C-8 膜厚 11.7μ

(a) 真チウ素地

(b) A-C-10 膜厚 0.9μ (c) A-C-10 膜厚 9.3μ (d) A-C-10 膜厚 21.1μ (e) A-C-10 膜厚 30.0μ (f) A-C-10 膜厚 53.0μ

写真2 A-C-10 浴における皮膜厚サと表面顕微鏡写真(真チウ素地) ($\times 600 \times 0.78$)

(a) A-T-9 膜厚 37 μ (b) A-T-10 膜厚 34 μ (c) A-C-8 膜厚 38 μ (d) A-C-9 膜厚 30 μ (e) C-T-8 膜厚 30 μ (f) C-T-9 膜厚 40 μ

て、粒子の成長は全面に拡がり、サイズも大きくなって、膜厚 30 μ で粒子径 5 μ , 50 μ では 10 μ 程度まで成長する。粒子の成長は表面の外観をいくぶん悪くするが、A-T 浴や C-T 浴の場合ほどではない。これは球状粒子として成長するため、粒子径の増大とともに相互に表面の凹凸を埋合って平滑化し、外観にそれほど悪影響を与えないものと思われる。

(g) C-C-7 膜厚 31 μ (h) C-C-8 膜厚 32 μ

写真3 浴の pH と析出皮膜表面の顕微鏡写真

3-3-2 pH の影響

4 種のメッキ浴の pH を変えて、一定厚さに析出させた皮膜表面の顕微鏡写真は写真3に示される。これによると、浴の pH の表面状態に及ぼす影響が明瞭に認められる。その差異を第1図と対比するとき、pH による析出速度の変化に依存することが分る。すなわち、A-T 浴においては速度の大きい

(a) 硫酸 0 M/l

(b) 硫酸 0.4 M/l

(c) 硫酸 0.6 M/l

(d) 硫酸 0.8 M/l

(e) 硫酸 1.0 M/l

写真4 A-T-9 浴における硫酸添加時の表面顕微鏡写真 ($\times 600 \times 0.9$)

A-T-10 (写真3-(b))の表面状態がA-T-9に比して悪く、A-C浴においても、A-C-8、A-C-9に比べてA-C-10浴(写真1-(g))で球状粒子の発達ももっとも著しい。

C-T-9浴はC-T-8よりも、C-C-8浴もC-C-7より状態が悪い。一般に同種の浴においては、析出速度の大きいpHのとき、表面の荒れる傾向が見られる。

3-3-3 硫酸アンモニウム添加の影響

A-T-9浴の硫酸濃度を変えて、メッキ表面の顕微鏡写真を比較したものが写真4である。硫酸濃度0.6 M/lのときもっとも均一な状態を示し、外観および表面アラサと傾向が一致した。0.8 M/l, 1.0 M/lのとき、粒子は細かいが、大きな凹凸が認められ、全体的に不均一性が増している。

3-3-4 チオ尿素添加の影響

皮膜外観の不良なC-T-9浴にチオ尿素を添加して、メッキ表面の顕微鏡写真を比較したものが写真5である。無添加時のそれに比べ、5 mg/lのチオ尿素の添加によって表面の組織は細くなり、球状粒子の存在が認められ、A-CまたはC-Cのクエン酸浴からの皮膜表面の状態に類似してくる。10 mg/l添加するとチ密で平滑な表面となり、もっとも光沢性の良いA-C-8浴の表面に近似の状態となる。しかし15 mg/l添加のとき黒いくぼみが認められ、これが表面アラサを増大させるとされる。

(a) チオ尿素無添加

(b) チオ尿素 5 mg/l 添加

(c) チオ尿素 10 mg/l 添加

(d) チオ尿素 15 mg/l 添加

写真5 C-T-9浴におけるチオ尿素添加時の表面顕微鏡写真(×600×0.9)

3-4 表面の電子顕微鏡観察

4種のメッキ浴から得られた皮膜表面を、電子顕微鏡で二段レプリカ法によって撮影した結果を写真6に示す。写真6-(a)は、前処理を施した銅素地表面である。酒石酸浴からの皮膜は、クエン酸浴からのそれよりも概して結晶粒径が大きく、アンモニアアルカリ浴でその差が顕著に認められるが、カセイアルカリ浴ではそれほどではない。

3-5 皮膜断面の顕微鏡観察

各種の浴からメッキした皮膜の断面構造を写真7に示

(a) 銅素地(前処理後)

(b) A-T-9浴, 膜厚 2.5 μ

(c) A-C-9浴, 膜厚 1.5 μ

(d) C-T-9浴, 膜厚 3.9 μ

(e) C-C-7浴, 膜厚 1.1 μ

写真6 各種浴からの皮膜表面の電子顕微鏡写真(×6000)

した、写真7-(a)はA-C-9浴から析出させた試料のエッジの部分を示したもので、素地面の形状に忠実な層状を成している。C-C-9浴からの皮膜(写真7-(b))もまた素地に平行な層状に析出するが、C-T-9浴の場合(写真7-(c))は、最初素地に平行な層を成しているが、膜厚の増加につれて平行性が失われ、しだいに波状を呈するにいたる。

この傾向は、C-T-8.5浴ではさらに顕著に認められ、表面状態の悪い浴ほど著しい。一般に不安定な浴からは、表面状態の悪い析出物となり、これは波形の層状断面構造になりやすい。以上のような層状組織は、無電解ニッケルの場合にも認められ、皮膜中のリンの混入が周期的に変化し、不均一な分布となっているためと考えられている。

4. ま と め

メッキ条件を変えて得られた各種の無電解コバルト皮膜を、表面の外観、表面アラサ、顕微鏡観察と断面の顕微鏡観察に分けて調べたところ、一致した結果を得た。その結果をまとめると、

I) 錯化剤の種類と濃度(浴種)が大きく表面状態を支配する。すなわち、クエン酸浴からは概して滑らかで、高密度な光沢性の皮膜を析出する。特にA-C-8, 9, 10浴およびC-C-9浴からは、光沢性無電解ニッケルメッキ皮膜に劣らぬ光沢メッキが得られる。その際、コバルトイオン濃度の3倍当量以上のクエン酸塩を必要とする。

II) 同一組成の浴においては、一般に析出速度の大きい条件下で得られる皮膜ほど表面状態が劣る。

III) アンモニアルカリ性浴(A-T, A-C)では、硫酸アンモニウムの存在が表面状態を改善し、0.6 M/lが最適濃度である。

IV) 光沢剤としてチオ尿素の添加が有効であり、C-T-9浴においては10 mg/lが適量である。

(a) A-C-9, 膜厚 93 μ

(b) C-C-9, 膜厚 67.6 μ

(c) C-T-9, 膜厚 75.4 μ

(d) C-T-8.5, 膜厚 76.9 μ

写真7 各種浴からの皮膜断面の顕微鏡写真

V) 一般に皮膜厚さが増すと表面状態は悪くなるが、酒石酸浴の場合にその程度が著しい。

VI) 大部分のメッキ浴からの皮膜断面は、素地に忠実な層状を成しているが、表面状態の悪い浴では必ずしも素地に平行な層状とならず、むしろ波状を呈しやすい。

(1966. 9. 22 受理)

(昭和40年4月3日日本化学会第18年会にて発表)

文 献

- (1) G. H. Cockett, et al., J. Electrochem. Soc., **108**, 906 (1961)
- (2) W. O. Freitag & J. S. Mathias, *ibid.*, **112**, 64 (1965)
- (3) V. Zepfner, Plating, **9**, 868 (1965)
- (4) R. D. Fisher, W. H. Chilton, J. Electrochem. Soc., **109**, 485 (1962)
- (5) J. S. Judge, et al., *ibid.*, **112**, 681 (1965)
- (6) D. E. Spiliotis, et al., Proc. of the Intermag. Conf., p. 125 (1965)
- (7) 鷹野, 石橋, 本誌, **17**, 299 (1966)
- (8) G. Gutzeit, "Symposium on Electroless Nickel Plating", p. 3, ASTM (1959)