無電解ニッケルの構造について

浦井 茂雄*・田辺 良美**

Studies on the Structure of Electroless-Plated Nickel Films

Shigeo URAI* and Yoshimi TANABE**

Effects of heat treatments and P content of electroless-plated nickel films on their structure were investigated by means of X-ray diffraction method and electron microscope.

As-deposited nickel films formed lamellar structure due to the change in bath composition. As the results of electron diffraction analysis, it was found that the structure of as-deposited nickel films was converted from face-centred-cubic lattice (about 4 wt.% of P) into amorphous state (7.4 wt.% of P). By heating at below 200°C, phosphorus atoms gradually began to diffuse, by which the crystallization of nickel was promoted. At higher temperatures, stable phosphide (Ni_3P) was found in the film. When the temperature of heat treatment was more higher, the grains of phosphide grew larger and coagulated. Nickel layer was formed on substrate iron and eutectic structure consisting of Ni and Ni_3P was observed on outer surface of the films as if the structure had been formed as a block being pressed to the surface.

1. 緒 言

無電解メッキに関する研究は、A. Brenner と G. Riddle¹⁾ が報告して以来 数多くの報告がなされてきたが、その多くはメッキ浴組成に関するものであった。無電解メッキによって得られた析出成長膜の構造、物性および生成機構に関する報告はあまりなく、その解析結果も無電解ニッケルについて論じられているにすぎない。したがって本研究は、無電解メッキ法で体心立方格子金属上に、還元により析出成長した面心立方格子金属膜の構造および生成機構を調べることを目的とし、従来 A.W. Goldenstein²⁾, V.P. Moiseev³⁾, A.H. Graham⁴⁾ らの報告の中で Ni 膜の構造変化、析出物の生成機構等について意見が相違しているのを、この点を電顕、X線回折 および X線マイクロアナライザーを用いて究明した。

2. 実験方法

2-1 浴組成

実験には次の浴組成を使用した。

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 g/l
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15 "
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5 "
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10 "

pH	4.2~5.0
浴温	$80 \pm 1^\circ\text{C}$

浴の調整にあたっては上記の順に行ない、次亜リン酸ソーダの添加は、メッキ開始 1 h 前が良いとされているので⁵⁾ それに従った。pH 調整には HCl を用い、メッキ液量 ($V \text{ cm}^3$) と試料面積 ($A \text{ cm}^2$) との比 (V/A) は十分大きい約 14 とした。

2-2 試料および前処理

下地としては多結晶軟鋼板を用い、エメリー 06 まで仕上げた後、脱脂、水洗い、酸洗い、水洗いの後、ただちに 80°C のメッキ浴中に浸セキした。

2-3 操 作

浴の pH 変化は、メッキ皮膜中の P 含有量に大きく影響することが分っているので⁶⁾、pH の範囲をできるだけ少なくするために、30 min 毎に浴の約 $\frac{1}{2}$ を新しい液と取換えて析出させた。メッキ膜が約 $10 \sim 15 \mu$ 厚になった時、いったん浴から引上げ水洗いし、ふたたび浴中に浸セキし、上記の方法で継続した。引上げの操作により、メッキ膜には境界が生じ、 $20 \sim 30 \mu$ 厚の Ni 膜とした。得られた Ni 膜の P 含有量は、湿式分析によった。ただし、X線マイクロアナライザーの供試料は液の補充は行なわずに、 $7 \sim 8 \mu$ 厚になった時新液と交換した。透過電子回折および直接透過観察用試料作成にあたっては、P の偏析を防ぐため、メッキ槽を改良し、pH を調整した新液を常に流しながら析出させた。

2-4 X線回折および電子顕微鏡観察

Ni 膜の加熱処理による構造変化を調べるため、Ni 膜は下地とともに真空炉 (約 10^{-3} mmHg) 中で $200 \sim 800^\circ\text{C}$

* 工業技術院産業工学試験所 (東京都大田区下丸子)
Industrial Arts Institute

** 東京都立大学工学部 (東京都世田谷区深沢町)
Fac. of Technology, Tokyo Metropolitan Univ.

(a) メッキのまま

(b) 300°C, 1 h

(c) 500°C, 1 h

(d) 700°C, 1 h

(e) 800°C, 40 h

写真1 メッキ膜断面のレプリカ像

の各温度に保持した後徐冷し、X線回折を行なった。さらに透過電子顕微鏡観察および電子回折は、Ni膜を機械的にハク離し、加熱処理後 Jacquet 液を用いて電解研磨により薄膜とした。組織観察はレプリカ法により行なった。

またメッキ膜断面についてX線マイクロアナライザーを用い、P, Ni, Fe の濃度分布を調べた。

3. 実験結果および考察

3-1 Ni 膜断面の電顕レプリカ像観察

メッキのままの Ni 膜、および各温度に所定時間加熱処理した Ni 膜の断面レプリカ像を写真1に示した。無電解メッキ膜は、均一性において特に優れていることはよく知られているが、本実験においても均一性は良好であり、密着性も良好であった。写真1-(a)は、メッキのままのものであり、写真中で斜めに走る白い線の下側は下地鉄である。Ni 膜は、新液添加によって浴組成の急変に基づく層状構造が認められる。200°C, 1 h 加熱のものは写真は示さないが、新液添加による層状構造が認められ、ほとんど写真1-(a)と変わらない。(b)は、300°C, 1 h 加熱による Ni 膜の層状構造を示し、(a)と大差ないが、Ni 基質からなんらかの析出が起こっているように観察される。400°C, 1 h 加熱すると、この段階において層状構造が順次くずれてくるのが観察され、Ni 基質の微細析出物についてはやや明瞭になってくる。(c)は 500°C, 1 h のもので、層状構造は不明瞭になり、析出物の成長が進行することが観察される。600°C, 1 h 加熱すると層状構造は消失し、析出物の成長が特に著しくなる。(d)は 700°C, 1 h 加熱のもので、析出物が成長凝集している

ことが観察される。写真右上に、新液交換により試料をいったん引上げたことによって生じた境界がまだ認められる。この境界は、熱処理によって消失することはなかった。(e)は 800°C, 40 h 加熱のもので、析出物はますます大きく成長凝集しており、試料表面の反射電子線回折の結果(写真2)からは Ni の回折線のみが得られることから、エッチングによる凹凸は Ni が高く、析出物が低くなっていることが分り、写真中の B は Ni で、A が析出物である。

3-2 メッキのままの Ni 膜および加熱処理した Ni 膜の結晶構造

3-2-1 メッキのまま

従来発表されている Ni-P 系状態図についてはいくつかの報告があるが、本実験に必要な P 固溶限については一致していないようである^{7)~9)}。

メッキのままの X 線回折図形は、第1図の最下欄に示すように、Ni(111) 近傍に diffuse な回折図形を得る。この試料を透過電子線による制限視野回折を行なうと、写真3, 4, 5 が得られ、7.4 w.% P では写真3のように diffuse な回折図形が得られる。これを解析してみると、

写真2 800°C, 40 h の表面反射電子回折

写真3 メッキのままの透過電子回折像 (7.4 w.% P)

d_{111} が純 Ni の d_{111} より小さくなっている。また 6.0 w.% P (写真4) では、フィルム上では4本の回折環が認められる。これをマイクロフォトメーターにより解析した結果が、写真4の下段図形の曲線で、純 Ni の回折線を比較のため示した。すなわち一番内側の $d=2.015\text{\AA}$ は Ni(111) と Ni(200) とが、2番目の $d=1.168\text{\AA}$ は Ni(220) と Ni(311) とが合わさったものと考えられる。3番目に Ni(222) の回折線、最後の $d=0.801\text{\AA}$ は、Ni(331) と Ni(420) とが合わさった回折線であることが分る。一方 P 含有量のさらに少ないもの (約 4 w.% P) では、写真5のような回折図形が得られる。これは f.c.c. 構造を有する Ni 格子に、[101] から電子線を入射させた時に得られる N ハン点図形であり、この程度の P 含有量では、メッキのままの構造はあたかも P を固溶した f.c.c. 構造を有していると考えざるを得ない。この点に関し Elliott⁹⁾ は、共晶温度において 0.32% P を固溶す

写真4 メッキのままの透過電子回折像およびマイクロフォトメーターによる解析結果 (6.0 w.% P)

るとしているが、メッキの状態においては、平衡状態とはかなり異なった様相を呈するものと考えられる。

以上の結果から、メッキのままの Ni 膜は写真3, 4, 5から分るように、P 含有量が 4 w.% 程度においては、Ni の N ハン点図形が得られ、P の含有量増加に伴ない diffuse な図形となる。このことは還元析出による Ni 膜は、その生成過程において Ni 格子はヒズミを有し、格子欠陥を含むであろうが、P の含有量が比較的少なければ、結晶膜全体にわたって非常に多くの格子欠陥の集合体、すなわち非晶質状態をとるまでにはいたっていないことを示している。

Ni の還元析出に際し、析出膜の化学分析および熱処理材中に Ni_3P の存在が確認されることから、Ni 膜はその生成過程において P を伴って析出することは確かである。ここで P と Ni の原子直径を比較すれば、前者は $2.16\text{\AA}$ 、後者は $2.49\text{\AA}$ で両者とも近い値であるため、Ni 膜生成中にもし P が固溶するとすれば、置換型をとるのであろう。この際原子直径の差は、Ni の結晶格子形成に際し、Ni 格子の還元析出によって与えられた格子欠陥にさらに多くの格子欠陥を与える結果となり、P を多く含有した Ni 膜は、非常に多くの格子欠陥の集合体、すなわち非晶質状態をとり、diffuse な回折像を得ると考えられる。

メッキのままの構造について、A. W. Goldenstein ら

写真5 メッキのままの透過電子回折像 (約 4 w.% P)

写真6 メッキの
ままだ直接透過
電顕像(6.0w.%
P)

は非晶質であると唱え²⁾, V. P. Moiseev は h.c.p. 構造であると³⁾, また A. H. Graham らは f.c.c. 構造であると述べている⁴⁾が, 著者らは以上の実験結果と考察から, Ni 膜中の P の含有量により膜の構造は変り, P 含有量の少ないときは f.c.c. 構造を示すが, P 含有量の増加によって非晶質構造を示すと考える。なお A.H.Graham ら⁴⁾は, X線回折像の環の位置のズレ, および Ni と Ni₃P の回折ハン点から, 相互の結晶学的方位関係を求めた結果より積層欠陥の存在を提唱しているが, 著者らは, 薄膜の電子顕微鏡による直接透過観察を行ない, 電顕像に積層欠陥に起因するコントラストを認めることができず, またこれに対応する回折像も得られなかった(写真4, 写真6)。

3-2-2 加熱による構造変化

各加熱温度における Ni 膜の構造変化を示す X線回折図形を第1図に示す。200°C, 1h 加熱では, メッキのままのものとほとんど変わらないが, Ni(111) を中心として僅かにシャープになってくる。このことは, 非常に多くの欠陥を有していたメッキのまま状態が, 加熱により結晶化が進んだことを示している。300°C, 1h 加熱では, Ni(111) の他に Ni(200) がはっきり認められるようになり, さらに結晶化が進んだことを示している。またこの他に, $d = 2.154 \text{ \AA}$ なる回折線が認められるようになる。

さらに加熱温度を高めて, 400°C, 1h では Ni(220) が認められるようになり, また先の $d = 2.154 \text{ \AA}$ の他に $1.939 \text{ \AA}$ なる強い回折線を生じ, これらは Ni₃P の (321) および (411) に相当することが分った³⁾¹⁰⁾。すなわち先のレプリカ像で, 300°C, 1h 加熱により Ni 基質から P 化合物の析出が起こっているように観察され, 400°C, 1h 加熱で微細析出物が観察されたのと同じである。これをさらに加熱温度を高めていくと, 明瞭な Ni₃P 析出粒子がしだいに成長していく様子が, レプリカ像および X線回折結果から示されている(第1図, 写真1)。すなわちメッキのままの状態は, 非常

第1図 各温度におけるX線回折図形

(a) 写真1-(d)の四角に囲んだ範囲に相当する直接透過像

(b) 写真7-(a)の制限視野回折像

写真7

に多くの格子欠陥の集合体であり、これに大きく寄与しているPが加熱によってP集合層を生成し、Ni格子の結晶化をうながすことが第1図より分る。高い加熱温度においては、拡散現象の促進により、特にその傾向が速やかになり、P集合層も安定な Ni_3P を生成するようになると考えられる。

写真7-(a)は、700°C、1h加熱した直接透過像で、写真1-(d)の四角に囲んだ

範囲に相当する像である。写真1-(d)のA部は Ni_3P 相で、この中には粒界は認められないが、透過像(写真7-(a))には、Aで示すように多くの Ni_3P 結晶粒子から構成されており、これらの各粒子について制限視野回折を行えば、おのおの異なるNハン点図形が得られ、各結晶粒は結晶方位を異にしていることが分った。写真1-(d)のB部はNi相で、これに相当する部分は透過像(写真7-(a))のBで示した部分で、転位が観察されている。写真7-(b)は、Ni相および Ni_3P 相を含めた範囲からの制限視野回折像で、 Ni_3P 相とNi相からの回折ハン点が得られている。なお本実験においては、Ni相と Ni_3P 相との結晶学的方位関係を導くことはできなかったが、この方位関係の解析は期待し得ると考えられる。

3-3 加熱処理によるNi膜と下地鉄との境界挙動

Ni膜と鉄との境界を、電顕レプリカ像によって調べた結果を写真8に示す。400°C、1h加熱では、鉄との境界が明瞭に識別できる(写真8-(a))が、500°C、1h加熱すると、写真は省略するが0.7~0.8 μ 厚のNi層が鉄の上にできてくる。さらに600°C、1h加熱すると、Ni層は1.6~1.8 μ 厚に成長し(写真8-(b))、700°C、1hでは2.2~2.5 μ 厚にまで成長した。

メッキのままのものと800°C、

(a) 400°C, 1h

600°C, 1h

写真8 下地鉄との境界

十分加熱した試料断面のP, Ni, Feの濃度分布をX線マイクロアナライザーを用いて調べた結果を、写真9、10および第2図に示す。写真9および写真10は、いずれもNi膜の下側が下地鉄である。メッキのままのものは、時間経過とともに浴のpHが下がってくると、Pの含有量はNi膜中にしだいに増してくるようすがよく分る。そしていったん浴から引上げ、新液と交換することによりできた二層目のNi膜についても、同様のことが繰返えされる(写真9、第2図)。したがって、NiについてはPと逆の関係が認められる。また電顕レプリカ像で認められた層状構造は、浴組成等の僅かの影響により、P, Niの濃度が変化していることが分る。

800°C、40h十分加熱したのが写真10で、新液交換による境界が加熱により消失しないことを前述したが、マ

P $K\alpha$ Ni $K\alpha$ Fe $K\alpha$ 写真9 メッキのままのP, Ni, Feの各X線 $K\alpha$ 像 P $K\alpha$ Ni $K\alpha$ Fe $K\alpha$ 写真10 800°C, 40hのP, Ni, Feの各X線 $K\alpha$ 像

イクロアナライザーでもこのことが明瞭に認められる。また、 Ni_3P が加熱により十分成長凝集すると、 Ni_3P が皮膜表面に閉塞されたように観察される。その厚さは、メッキ厚の約半分位になる。下地鉄との境界にできた Ni 層は、加熱温度の上昇とともに下地鉄中へ拡散し、 700°C 、数 h 加熱では、下地鉄との境界がかなり乱れてくることが観察された。また、下地鉄も同様に Ni 層中へと拡散し、 800°C 、40 h では、表面に閉塞された Ni_3P のすぐ下側まで拡散してくることが分る (第2図)。

4. 総 括

(1) メッキのままの無電解 Ni 膜は、生成の過程において浴組成の急激な変化、すなわち新液添加によって Ni 膜は層状構造となる。この層状組織は熱処理により消失する。またメッキ途中において、新液と交換するため試料をいったん引上げた後、ふたたび浴に浸セキした場合に特に太い境界を生じ、この境界は熱処理によって消失しない。

(2) メッキのままの無電解 Ni 膜の構造は、P の含有量により変化し、P の含有量の少ないとき (約 4 w.% P 以下) は f.c.c 構造をとるが、P 含有量の増加 (7.4 w.% P) に伴って格子欠陥の集合体、すなわち非晶質となる。

(3) 加熱により P 原子がしだいに拡散しはじめ、Ni 格子の結晶化を促進する。さらに高い加熱温度においては、特にその傾向が速やかになり、安定な Ni_3P を生成する。

(4) 500°C 以上の温度では、比較的速く Ni_3P の成長が起こるとともに鉄側に Ni 層が生成し、温度上昇とともに成長し、鉄との間に相互拡散が認められる。また Ni_3P と Ni の共晶組織は Ni 層の上に閉塞される。

(1967. 6. 19 受理)

〔本研究は第 59 回日本金属学会秋期大会 (尼崎) において一部発表〕

文 献

- (1) A. Brenner and G. Riddle, J. of Reseaches of N.B.S., **39**, 385 (1947)
- (2) A.W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger and G. Gutzeit, J. of Electrochem. Soc., **104**, 104 (1957)
- (3) V. P. Moiseev, Izv. Acad. Nauk. S.S.S.R., **26**, 384 (1962)

第2図 800°C 、40 h およびメッキのままの試料断面の P, Ni, Fe の濃度分布

- (4) A. H. Graham, R. W. Lindsay and H. J. Read, J. of Electrochem. Soc., **112**, 401 (1965)
- (5) 呂, 松本, 金属表面技術, **11**, 681 (1960)
- (6) たとえば G. Gutzeit, Plating, **46**, 1158, 1275 (1959), 森岡, 三枝, 遠藤, 名和, 金属表面技術, **11**, 131 (1960); 石橋, 鷹野, 吉田, 清水, 金属表面技術, **15**, 135 (1964)
- (7) N. Konstantinow, Z. anorg. allg. chem. (1908)
- (8) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 1027 (1958, McGraw-Hill Co.)
- (9) R. P. Elliott, Constitution of Binary Alloys 661 (1965, McGraw-Hill Co.)
- (10) H. Nowotny and E. Henglein, Z. Phys. Chem., **B40**, 281 (1938)