研 究

無電解ニッケル-リンめっき皮膜の 初期析出における微細構造について

青木 公二*・鷹野 修*・石橋 知*・林 忠夫**

An Electron Microscopic Study of Electroless Ni-P Films in the Initial Stage of Deposition

Koji AOKI, Osamu TAKANO, Satoru ISHIBASHI and Tadao HAYASHI

The microstructure of the electroless Ni-P films obtained from the various kinds of plating baths containing sodium hypophosphite as a reducing agent, was examined by electron microscopic and diffraction method in the initial stage of deposition. The Ni-P films obtained from each bath consisted of many crystal particles forming aggregates. The sizes of aggregates were found to be dependent on plating rate and also on the phosphorus content of the film. The growth rate of the aggregate increased with increasing plating rate and decreasing phosphorus content. In respect to the morphology of phosphorus compounds, it was found that phosphorus in the as-deposited films existed in a form of Ni_7P_3 ; however, they transformed to Ni_3P when the film was heat-treated at 400°C .

1. 緒 言

無電解ニッケル-リンめっき皮膜の構造については、1957年に A.W.Goldstein ら¹⁾が酸性めっき液から得られた皮膜はX線的に非晶質であると報告している。つづいて A.H.Graham ら²⁾はニッケル-リンめっき皮膜について酸性浴、アンモニアアルカリ浴のリン含量の違いにより結晶粒子が変わり、いずれも微結晶質であることを電子回折で調べている。また、浦井、田辺³⁾は電子回折の結果から皮膜中のリン含量によりニッケル-リンめっき皮膜の構造は異なり、リン含量の少ないときは f. c. c. 構造をとるが、リン含量の増加によって非晶質になると述べている。しかし、析出初期から皮膜の成長過程を含む微細構造の詳細についてはなお不明な点が多い。一方リンの混入形態については J.R.Randini ら^{4),5)}はめっき皮膜中のリンはニッケル中に溶けた一種の過飽和固溶体を取り、 Ni_2P の形で化合物を形成していることを明らかにしている。また、佐田⁶⁾はニッケルイオンを次亜リン酸塩で還元した微粉末が非晶質のニッケル相と Ni_3P

($x=1.8\sim 2.2$) なるリン化ニッケル相との混合体であることを示している。しかしそれらのリン化合物の存在を電子顕微鏡によって調べた研究はきわめて少ない。そこで本研究では次亜リン酸塩を還元剤とする4種類の無電解ニッケル浴から得られるリン含量の異なる皮膜の初期析出、及び皮膜生長過程における微細構造の変化を主として電子顕微鏡による直接透過観察及び電子回折によって検討した。更に、皮膜中のリンの形態状態を検討するため、めっきのままのニッケル-リン皮膜及びその熱処理による構造変化、塩酸による溶解残査の電子顕微鏡的検討をも併せて行なった。

2. 実験方法

2-1 めっき浴組成及び条件

用いためっき浴は表1に示すように錯化剤にクエン酸ナトリウムを用いたカセイアルカリ性浴とアンモニアアルカリ性浴で、pHを変えることによりリン含量を変化させた。pHは6及び9に調整し、浴温はすべて $80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ でめっきを行なった。なお、pHをカセイソーダで調整した浴をⅠ浴、アンモニアで調整した浴をⅡ浴とし、末尾の数字はpHを表わしている。

2-2 析出速度

各浴について素地に前処理(脱脂、酸洗)をした市販銅板を用いて 10cm^2 当たり10分間の析出を行ない、その重量(mg)から析出速度を求めた。

* 姫路工業大学 (〒671-22 姫路市書写2167)
Himeji Institute of Technology 2167, Syosya,
Himeji, Hyogo

** 大阪府立大学工学部 (〒591 堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Engineering, Univ. of Osaka Pref.
4-804, Mozu-Umemachi, Sakai-shi, Osaka

2-3 皮膜中のリンの定量

銅板上に約10 μ mめっきしたニッケル-リン皮膜をけい光X線法によってリン含量を決定した。一方、薄膜作製に用いたガラス板上にめっきした皮膜を硝酸、塩酸の混酸 (conc HNO₃ 320ml/l, conc HCl 120ml/l) に溶解後バナドモリブドリン酸法⁷⁾ による比色分析法でリンを定量し、両者の結果を比較したが、ほぼ一致した値が得られた。

2-4 X線回折線からの結晶粒子径の概算

銅板上に膜厚約10 μ mにめっきした皮膜から得られたX線回折線のNi(111)ピークからシェラー式を用いてニッケル結晶粒子径を概算し、電子顕微鏡の直接観察の結果と比較した。

2-5 電子顕微鏡観察

試料の作製は素地に活性化処理^{注1)} をしたスライドガラス板またはホルムバル (PVF) 膜を用いて析出時間を2秒から60秒間変化させてめっきを行ない、蒸留水中で皮膜をはく離しシートメッシュ上にすくい、アルコールで洗浄した。ホルムバル膜は2秒及び5秒間の析出のときに使用した。熱処理試料はガラス板上に析出させた皮膜を1時間真空中、400°Cで加熱し、それを蒸留水中ではく離した。また、溶解残査も同様で6N塩酸 (室温) 中で溶解し上記の方法で行なった。用いた電子顕微鏡は日本電子製 JEM-200B で、加速電圧200kVにして

明視野像で粒子の形態を観察し、制限視野において電子回折を行ない回折図から環半径 r を測定し $r \cdot d = \lambda \cdot L$ の式から面間隔 d を求めた。なお電子線波長 λ , カメラ長 L はそれぞれ次の値である。 $\lambda = 2.742 \times 10^{-2} \text{Å}$, $L = 968.26 \text{mm}$

3. 実験結果及び考察

3-1 析出速度、リン含量及び結晶粒子径

表2は各浴からの析出速度、皮膜中のリン含量及びX線回折線よりシェラー式で概算した結晶粒子径の値を示したものである。I浴、II浴ともpHが高いときに析出速度は大きく、またリン含量は少なくなっている。カセイアルカリ性浴 (I-9浴) とアンモニアアルカリ性浴 (II-9浴) とを比較するとアンモニアアルカリ性浴の方が析出速度が大きく、また皮膜中のリン含量も少ない。一方、シェラー式から求めた皮膜中のみかけの結晶粒子径の値は、リン含量が少ないII-9浴からの皮膜 ($P = 5.4 \text{w/o}$) で21.5Åとなり、リン含量の増加につれ、より

注1) 活性化処理方法

sensitizing	activating
SnCl ₂ 10g/l	PdCl ₂ 0.2g
HCl 40ml/l 室温 2min	HCl 20ml
	H ₂ O 1000ml 50°C 1min

Table 1 Bath compositions and plating conditions.

Bath	I	II
NiSO ₄	0.1 mol/l	0.1 mol/l
NaH ₂ PO ₂	0.2 mol/l	0.2 mol/l
Na-Citrate	0.25mol/l	0.15mol/l
H ₃ BO ₃	0.5 mol/l	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	0.5 mol/l
pH temp.(°C)	6&9(with NaOH) 80±1	6&9(with NH ₄ OH) 80±1

Table 2 Plating rates, phosphorous content and particle sizes.

Bath	I-6	I-9	II-6	II-9
Plating rate (mg/10cm ² /10min)	2.7	8.0	5.4	17.8
P content (w/o)	8.8	6.9	7.4	5.4
Particle size (Å) (from Scherrer's formula)	13.2	16.9	13.0	21.5

Pd nucleation

Fig. 1 Electron micrograph and diffraction pattern of palladium nucleations formed on PVF film.

Table 3 Electron diffraction pattern of Pd.

d(Å) calculated	d(Å) A.S.T.M.
3.105	
2.237	2.246 (111)
1.938	1.945 (200)
1.385	1.376 (220)
1.181	1.173 (311)
1.120	1.1232(222)
0.9718	0.9723(400)
0.8829	0.8924(331)

Fig. 2 Electron micrographs and diffraction patterns of films deposited from I-6 bath.

Table 4 Electron diffraction patterns of Ni-P films.

d(Å) calculated				d(Å) A.S.T.M.		
(I)	(II)	(III)	(IV)	*Ni	**Ni ₇ P ₃	***Ni ₈ P
5.009		4.784	4.148			
**3.058		2.949	2.504		3.06(220)	
**2.779					2.73(310)	
**2.329	**2.339		**2.308		2.31(321)	
**2.157	**2.159	***2.163			2.16(400)	2.161(321)
		***2.091			2.04(330)	2.113(330)
						2.070(112)
*2.035				2.034(111)		2.037(420)
					1.93(420)	1.970(411)
					1.84(332)	1.947
					1.82(422)	
**1.818	**1.831	***1.807				1.802(222)
*1.766				1.762(200)	1.70(510)	
		1.599	1.601		1.53(440)	
**1.517	**1.475		**1.533		1.37(620)	
	**1.348	1.324	1.320		1.28(631)	
**1.295		***1.256				1.257
*1.249	*1.247			1.246(220)		
**1.164					1.22(640)	
**1.092					1.14(730)	
					1.10(732)	
					1.08(800)	
					1.07(811)	
*1.061				1.062(311)		
		1.058				

(I); I-6 bath(5sec), as-plated

(II); II-6 bath(2sec), as-plated

(III); I-6 bath(30sec), heat treated at 400°C for 1 hr

(IV); I-6 bath(30sec), dissolved in 6N-HCl for 1 hr

小さくなる傾向を示すがその値は13~21Åとなり、全体として非常に微細なもので皮膜中のリン含有量が5.4~8.8w/oと異なっても、それほど大きな変化は認められない。

3-2 ニッケル-リンめっき皮膜の電子顕微鏡観察

図1はホルムバール膜上に活性化処理を行なったときの電子顕微鏡観察の結果で存在する粒子は100~350Å程度の粒径をもち、電子回折はスポット状の環でランダム方位の集合体として析出していることを示し、表3に示す面間隔の測定結果はパラジウムのそれに一致した。したがってこれはパラジウム核の析出状態を表わすと思われる。図2はI-6浴から時間を変えて析出させたニッケル-リン析出物の電子顕微鏡観察の結果で、5秒後では約250Åの円に

近い多角形状をした粒子が析出しているが、その回折図はスポット状の環を示し、これはこの程度の初期析出においてパラジウム核のランダム方位の影響をそのまま受けついで析出すると思われる。表4に示す面間隔の測定結果からそれぞれNi, Ni₇P₃のそれに対応する回折スポットを示した。15秒後の析出時間ではこれらの粒子の集合体と思われる粒が見られるようになり、その粒径は400~600Åで回折図はニッケルの均一な強さのデバィジェー環になった。析出時間が30秒後では集合体の大きさは700~900Åに成長し、回折図も15秒後のものよりもややブロードにあらわれている。60秒になると円形に発達した集合体の大きさは1000~1400Åになっている。しかしこの膜厚においては回折図を求めることはできなかった。同様にI-9浴からめっきした析出物の経時変化を図3に示した。5秒後において、既に一つの集合体は約700Åの大きさになっている。また

回折図はニッケルの均一なデバイシェラー環を示している。この集合体の大きさは15秒, 30秒後には析出時間とともに約1000Å, 1400Åになっている。一方, 回折図は5秒後のそれと同様のニッケルのデバイシェラー環に相当する回折図を示し, 析出時間とともに膜厚が増え, ひずみの増加のためNiの(111), (220)環はよりブロードになってくる。写真からわかるように60秒後になると連続した皮膜を形成するようになる。コントラストの黒い部分で概算すれば2000Åの大きさになっている。電子回折図は膜厚が厚くなっているため得られなかった。以上の結果からI浴においてはpHの高い方が集合体の大きさの変化が大きく, これは析出速度が大きいことから当然考えられることであるが, そのほかにリン含量が少ないことも関連していると思われる, この点について後で考察する。II-6浴からの析出物の電子顕微鏡観察の結果は図4に示すように2秒, 5秒, 15秒, 60秒と析出時間とともに200Å, 500Å, 800Å, 1800Åと集合体は大きくなっていく。2秒後の回折図はスポット状にあらわれ, 表4に示すようにNiのほかNi₃P₈の(321), (400)に相当する回折スポットも認められた。図5のII-9浴から析出したものでは2秒後で既に粒径が700~800Åの大きさになっている。これは析出速度が最も大きく, かつ, リン含量が最も少ないためと考えられる。更に, 10秒15秒後では約700Å, 1500Åと集合体は大きくなった。また, 得られた電子

回折図はいずれもニッケルのデバイシェラーで析出時間とともにニッケル環はよりブロード化している。

次に集合体の生成を析出速度及びリン含量と関係づけて考察するために, めっき皮膜の析出時間と集合体の大きさの関係をまとめ図6に示した。図からわかるように曲線はいずれの浴からにおいても10秒以後ではほぼ一定の傾きをもつようになり, この傾斜はリン含量の多い皮

Fig. 3 Electron micrographs and diffraction patterns of films deposited from I-9 bath.

Fig. 4 Electron micrographs and diffraction patterns of films deposited from II-6 bath.

注2) $V(T) = 2\pi\delta CTR^2$

δ : 集合体の最大存在密度(10^{-6} Å⁻²)

$C = dR/dT$; 集合体の半径の変化割合(Å/sec)

T ; 析出時間

R ; 集合体の半径(Å)

$T = 15$ 秒での V の計算値

	V	δ	C	R
I-6	450	24 ²	14	250
II-6	960	20 ²	16	400
I-9	1000	16 ²	17	500
II-9	1380	8 ²	30	750

δ : R は写真から, C は図から求めた。

Fig. 5 Electron micrographs and diffraction patterns of films deposited from II-9 bath.

Fig. Change in size of aggregate vs. plating time.

Fig. 7 Electron micrographs and diffraction patterns of films deposited from I-6 bath (30 sec) and key diagram.
a) heat treated at 400°C for 1 hr
b) dissolved in 6N-HCl for 1 hr
c) (key diagram)

膜ほどゆるやかとなり集合体の成長速度の小さい傾向が認められる。そこで、J. P. Marton⁸⁾による式を用いてめっきの析出速度を膜厚方向の集合体の成長速度 $V\text{\AA}$ (注2) で概算してみると15秒後においてI-6浴で約450Å、II-6浴で約950Å、I-9浴で約1000Å、II-9浴で約1400Åとなり、この値は写真の大きさ500Å, 800Å, 1000Å, 1500Åと対応している。従来はリンがニッケル粒子の成長を阻害するといわれてきたが、J. P. Randin⁹⁾が塩酸溶解残渣の化学分析とX線回折の結果から、めっきのままの状態では皮膜中のリンの大部分はNi₂Pの形で存在しており、これが熱処理によってニッケル相とNi₂P + Ni → Ni₃Pの反応を起こしてNi₃Pに変わると述べているように、本研究においてもリン含量が多いときにめっきのままではリンがNi₃P₃のニッケルリン化合物として存在することが電子回折の結果からわかった。これはニッケル相中にリンの固溶する量が少なく、ニッケルと化合物をつくりやすいからであると思われる。したがってリン含量が多いときは、ニッケルリン化合物の析出物が集合体の成長速度を阻害しているものと考えられる。次にいずれの浴から得られた皮膜の電子回折図が膜厚の増加に伴いよりブロード化していることはニッケル粒子の集合体の成長によるひずみが生じたためと思われる。無電解ニッケル-リンめっき皮膜を熱処理(400°C, 1時間)するとニッケルとNi₃Pの混合相となることは広く一般に認められている。そこでまず熱処理したI-6浴(30秒)からの試料の電子顕微鏡観察の結果を(図7-a)に示した。写真からわかるように約800Åの円形状の集合体であったものが熱処理により約500~1000Åの板状結晶に

変化している。黒い丸印で囲んだ部分の電子回折図はNパターンを示し表4の面間隔の値から、この結晶は Ni_3P の単結晶からなることがわかる。しかしこの方位関係の解析はできなかった。つづいて集合体の成長したときのニッケルリン化合物を調べるために、同じI-6浴(30秒)からのめっきしたままの皮膜を6N塩酸(室温, 1時間)溶解した後の残査を観察した結果、図7-b)に示す写真からわかるように集合体の周囲に黒い残りの部分がみられる。表4に示す電子回折図から求めた面間隔は Ni_3P に一致し、その解析図を図7-c)に示す。これからわかるように回折図はNパターンであり素地に垂直な[210]軸を晶帯軸にもつ Ni_3P の単結晶の集まりを示している。また、回折図からニッケル環の広がり方が溶解前に比べて小さいのはニッケル粒子のひずみが緩和されたことを示している。

4. 結 言

次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする種々の異なるめっき浴から得られた無電解ニッケル-リンめっき皮膜の初期析出における微細構造を電子顕微鏡により観察した結果、次のような結論が得られた。

- 1) いずれの浴から得られたニッケル-リンめっき皮膜も微細な粒子からなる集合体を形成し、その集合体は析出時間とともにほかの集合体と合体して大きくなる。
- 2) ニッケル-リン集合体の大きさは皮膜の析出速度、皮膜中のリン含量に影響され、その成長速度は析出速度の大きいほど、またリン含量の少ないほど大きい。
- 3) ニッケル-リン皮膜中のリンの形態はめっきした

ままでは Ni_3P として存在し、 400°C の熱処理で Ni_3P に変化すると思われる。

(昭和50年4月、電気化学協会第42回(山梨)にて一部発表) (1976-3-18 受理)

文 献

- 1) A. W. Goldstein, W. Rostoker, F. Schossberger, G. Gutzeit; Structure of Chemically Deposited Nickel, J. Electrochem. Soc., **104**, 104 (1957)
- 2) A. H. Graham, R. W. Lindsay, R. J. Read; The Structure and Mechanical Properties of Electroless Nickel, J. Electrochem. Soc., **112**, 401 (1965)
- 3) 浦井茂雄, 田辺良美; 無電解ニッケルの構造について, 本誌, **18**, 435 (1967)
- 4) J. P. Randin, P. A. Maire, E. Sauver, H. E. Hintermann; DTA and X-ray Studies of Electroless Nickel, J. Electrochem. Soc., **114**, 442 (1967)
- 5) J. P. Randin, H. E. Hintermann; Evidence of Nickel Phosphide Ni_3P in As-plated Electroless Nickel, J. Electrochem. Soc., **115**, 480 (1968)
- 6) 佐田進, 白崎高保, 森川清; 次亜リン酸ナトリウム還元法によるニッケル-リン触媒の製法とその化合形態, 工化誌, **71**, [5], 626 (1968)
- 7) 日本化学会編; 「実験化学講座」15巻(下), p.369 (1963, 丸善)
- 8) J. P. Marton, M. Schlesinger; The Nucleation, Growth, and Structure of Thin Ni-P Films, J. Electrochem. Soc., **115**, 17 (1968)

◇本協会刊行物ご案内◇

下記刊行物はまだ多少の残部があります。ご希望の方は早目にお申し込み下さい。

○メッキ技術資料集(2)「無電解メッキおよびプラスチック上へのメッキ」

1冊 5,000円(送料 200円)

○メッキ技術資料集(3)「合金メッキおよび複合メッキ」

1冊 6,500円(送料 200円)

○めっきスラッジの無害化処理と有効利用に関する研究報告書(第1集)第2集売切れ

1冊 700円(送料 300円)

○第9回金属表面技術入門講座テキストNo.1~No.6

各1冊 1,000円(送料1冊に付 200円)

○討論形式による高付加価値表面研摩法講習会テキスト

1冊 1,000円(送料200円)

○第2回サマーセミナー「アルミニウム表面処理に関する実用機器分析」

1冊 2,000円(送料含む)

○第3回サマーセミナー「アルマイトの生成機構と着色機構」

1冊 2,000円(送料200円)

○第52回学術講演大会要旨集(昭和50年)

1冊 1,500円(送料 300円)

○第53回学術講演大会要旨集(昭和51年)

1冊 1,500円(送料 300円)

○第54回学術講演大会要旨集(昭和51年)

1冊 1,500円(送料 300円)

<申込方法>

氏名, 送付先及び図書名を明記のうえ, 現金書留にて本協会あて, お申込み下さい。

<申込先>

(社)金属表面技術協会

〒101 東京都千代田区神田岩本町2番地 共同ビル

TEL (03) 252-3286