ピロリン酸ナトリウムを錯化剤とする無電解 コバルト-ニッケル-合金めっき浴

鷹 野 修*・松 田 均*

Electroless Cobalt-Nickel-Phosphorus Plating Bath used Sodium Pyro Phosphate as A Complexing Agent

Osamu TAKANO* and Hitoshi MATSUDA*

The relation between plating conditions and some properties of films deposited from an electroless cobalt-nickel-phosphorous alloy plating bath with pyrophosphate as a complexing agent was investigated. 1) Preferable plating conditions were obtained in 0.1 M of cobalt sulfate+nickel sulfate, 0.4M of sodium pyrophosphate, 0.5M of ammonium sulfate, and 0.2M of sodium hypophosphite at pH 10.5 (adjusted with ammonia) and at 70°C. Under the above conditions, relatively high deposition rate and bath stability were obtained. 2) A film of the composition desired in the ratio of nickel to cobalt was obtained by controlling the ratio of the concentration of nickel to cobalt in the bath. The content of phosphorus in this alloy films varied in the range of 3—4%. 3) Addition of nickel to the electroless cobalt plating film below 20% improved the magnetic property of the film. 4) The magnetic property of the film was affected by the change in its structure parameters such as grain size and anisotropy caused by the addition of nickel.

1. 緒 言

著者ら¹⁾は先にピロリン酸ナトリウムを錯化剤とする無電解コバルト-リンめっきの浴条件を検討し、この浴が低温浴として実用の可能性があること、とくに磁性めっき浴として有望であることを報告した。そこで本研究では、前記のコバルト-リンめっき浴の結果に基づいて、コバルト-ニッケル-リン合金めっきの浴条件を調べることが目的とした。その結果、2～9%のリンを含有する任意のコバルト/ニッケル比の合金めっきをかなりの速度でめっき可能な浴条件を明らかにすることができた。さらに析出皮膜の磁気特性について調べた結果、これらの合金めっき皮膜が前報¹⁾のコバルト-リンめっき皮膜よりも一層優れた特性をもつことが判明したので、以下にこれらの詳細を報告する。

2. 実 験 方 法

めっき浴槽、めっき液の調整および素地板の前処理方法は前報¹⁾と同様である。また析出速度の測定も同様に重量法で決定した。一方、皮膜組成の決定は、白金板上にめっき(1～2μm膜厚)した合金皮膜を精秤後1:1硝

酸20mlに溶解し、200mlのメスフラスコに移し、一定量を分取して、ジメチルグリオキシムによる重量法²⁾でニッケルの定量を、またモリブデン酸アンモニウムによる重量法³⁾によってリンの定量を行ない、その残量をコバルト含有率とした。

皮膜(1～2μm)の結晶構造をX線回折により、磁気特性をB-Hループトレーサーによって求めたが、これらも前報¹⁾の通りである。皮膜の表面組織を走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-15)によって加速電圧15kVの条件で観察した。ニッケル単独浴に比べコバルト単独浴の析出条件の範囲が狭いので、コバルトめっき浴を基本とし、そこへニッケルイオンを添加して、合金めっきの基本浴条件を求めた。すなわち、他の浴条件はコバルトめっき浴に準じ、ただ金属イオンの合計濃度は一定(0.1 mol/l)にしなが、そのイオン濃度比を変化させて、任意のコバルト/ニッケル比の合金めっきを得た。ただし、皮膜中へのリンの混入はさけられず、しかもリン含有率は浴のpH、ならびに浴中の金属イオン濃度比によって変化する。その基本浴条件を表1に示す。

3. 実 験 結 果

3-1 浴条件と析出速度および皮膜組成

表1に示す標準浴条件下でCo²⁺/Ni²⁺イオンモル比を1:1とし、浴温度を30～90°Cの範囲で変化させて析

* 姫路工業大学(〒671-22 姫路市書写西坂)
Himeji Institute of Technology (Nishisaka, Shosha, Himeji 671-22)

Table 1 The basic bath composition and plating condition.

CoSO ₄ + NiSO ₄	0.1mol/l
NaH ₂ PO ₂	0.2mol/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5mol/l
Na ₄ P ₂ O ₇	0.4mol/l
pH	9.0~11.5
temp(°C)	70±1
(volume/area)ratio	0.1/10.0(l/cm ²)

出速度を測定した。その結果は図1に示すように30°Cでは析出は起らないが、40°Cから70°Cまではほぼ直線的に、それ以上の温度では指数関数的に温度とともに速度が上昇する。しかし、90°C付近から浴が不安定となった。

皮膜の光沢は全般に良好であるが、浴の不安定化する高温側では半光沢へと変化した。図1からわかるように、本浴における析出速度は他の浴からのそれに比べて大きく、したがって低温型めっき浴として実用の可能性がある。本研究では、比較的速度が大きくかつ、浴も安定である70°Cを標準的浴温として以下の検討を進めた。

上記と同様の条件下で、浴のpHの影響を調べた結果を図2に示す。図2(a)は、浴のpHと析出速度の関係を示したものである。pH9以下では速度は小さく、pHの増加につれて上昇するが、pH11.0以上では浴が不安定化し、そのため速度も低下する。皮膜の光沢は浴のpHの増加につれて光沢から半光沢へと変化する。析出速度が大きく浴の安定なpHは10.5付近である。つぎに、浴のpHと皮膜組成の関係を図2(b)に示す。図2(b)から明らかなように、皮膜中のコバルト/ニッケル比は全般に溶液中のコバルトイオン/ニッケルイオンのモル比に対応せず、ニッケル含有率の高い皮膜となる傾向をもち、

Fig. 1 Effect of operating temperature on the deposition rate.

また低 pH 側ほどこの傾向が強まる。一方、皮膜中のリン含有率は浴の pH に大きく依存する。すなわち、pH9 の7.2%から pH11.5 の2.8%へと高 pH 側ほど低下する。

つぎに、基本浴条件における浴中の Co²⁺/Ni²⁺ 比の析出速度に対する影響を調べた結果を図3(a)に示す。ただし、このときの浴の pH は10.5、温度は70°Cとした。図3(a)によれば、析出速度はニッケル単独浴から浴中の Co²⁺/Ni²⁺=1 付近まで約 10μm/hr 程度の大きさであり、イオン比によって変化しない。しかし、コバルトイオンモル比がそれ以上のとき速度が急減し、コバルト単独浴になると約 2.5μm/hr となる。皮膜の外観はコバルト単独浴からの皮膜が半光沢を示す外は光沢めっきであった。一方、浴中の金属イオンモル比と皮膜組成の関係は図3(b)に見られるように、金属イオンモル比に対応して、ニッケル-リンからコバルト-リンに至る任意の Co/Ni 比の合金めっきが得られる。また、皮膜中のリン含有率はニッケル-リンのとき4.6%であるが、コバルト-リンでは3.4%となり、Co/Ni 比による変化はわずかであることがわかる。上記の傾向は、浴の pH が10.5以外の pH においても同様に認められた。以上の結果から、表1の基本浴条件下で浴中の Co²⁺/(Ni²⁺+Co²⁺) 比を変えることにより、少量のリン(4.6~3.4)を含む任意の Co/Ni 比の合金めっきをかなりの速度で得られることがわかった。

3-2 皮膜の磁気特性に及ぼす浴条件の影響

基本浴条件下において、析出皮膜の磁性に及ぼす浴温度の影響を調べた。ただしこの場合、最も磁気特性の良

Fig. 2 Effect of solution pH on the deposition rate and composition of films.

好な皮膜を与える金属イオン濃度比(図6参照)として $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}) = 0.9$ を選んで実験した。その結果は図4に示すように、浴温度60~70°Cにおいて皮膜の保磁力(Hc)ならびに角形比(Br/Bs)は最高値を示し、80°C以上の高温側では、その値は低下する。すなわち、本浴は低温型磁性めっき浴に適することがわかった。よって、以下の検討は、浴温度70°C一定の条件下で行うことにした。つぎに、浴のpHと皮膜磁性の関係を求めた結果を図5に示した。ただし、 $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}) = 0.9$ 、浴温度は70°Cとした。図5より、pH9では、皮膜の保磁力、角形比ともに低い値を示す。pHの上昇とともにそれらの値が向上し、pH10.5のとき最も良好な磁性を示した。

図6に浴中の金属イオン濃度比を変え、種々の Co/Ni

Fig. 3 Effect of the ionic ratio of $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ on the deposition rate and composition of films.

Fig. 4 Effect of operating temperature on magnetic properties of films.

比のめっき皮膜を析出させその磁気特性を調べた結果を示す。図6から、金属イオン濃度比0.9のとき、すなわち、皮膜中のニッケル含有率17%のとき、保磁力450Oe、角形比0.7の最高値を示し、コバルト単独浴からの皮膜よりも硬質磁性膜として優れた磁性膜が得られる。金属イオン濃度比0.85のとき、すなわちニッケルが24%混入した皮膜では、保磁力、角形比ともに低い値を示し、膜中のニッケル含有率20%付近を境にして、ニッケル混入の皮膜磁性に対する影響が逆転している。このようなニッケル混入の影響は、他の無電解コバルト-ニッケル合金めっきの場合⁴⁾、および、電気コバルト-ニッケル合金めっきの場合⁵⁾にも認められている。

3-3 皮膜の構造

表1の標準浴条件下において、浴中の金属イオン濃度比を変えて得られた Co/Ni 比の異なる各皮膜(1~2μm厚さ)のX線回折図を図7に示す。図7から、コバルト単独浴からの皮膜はα-Coの回折線に一致し、結晶の配向性はほとんど認められないのに対し、ニッケルが少量混入するとα-Co(100)面の配向が強まる傾向が見られる。ニッケル含有率17%の皮膜においては、α-Co(002)面に対するややブロードな回折線も現われているので、

Fig. 5 Effect of solution pH on magnetic properties of films.

Fig. 6 Effect of the ionic ratio of $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ on magnetic properties of films.

Fig. 7 Changes in X-ray diffraction patterns of the films with molar ratio of metal ions.

Fig. 8 Scanning electron micrographs of Co-Ni-P films.

Table 2 Effect of molar ratio of metal ions on the magnetic properties and structure of films.

(pH=10.5)

Co ²⁺ Co ²⁺ +Ni ²⁺	Composition of film (wt%)			Magnetic properties		Particle size (Å)		I(100) I(002)	Surface structure
	Co	Ni	P	Hc (Oe)	Br/Bs	(100)	(002)		
0.85	73	24	3	270	0.40	250	20	< 1	Aggregate type
0.90	80	17	3	450	0.70	300	20	1 <	Needle-like type
0.95	87	10	3	420	0.65	370	—	1 <	Needle-like type
1.00	97	0	3	370	0.60	450	—	1 <	Needle-like type

ニッケルの共析によるコバルト結晶の微細化が起るようである。さらに20%以上のニッケルが混入すると、コバルトの回折線はブロード化し、非結晶質に近い状態となる。そして、このような皮膜の磁気特性は、保磁力、角形比が低下するとともに極端な磁化率の低下も起ることから、皮膜は superpara magnetism の磁氣的構造をとるものと推測される。

前述の金属イオン濃度比0.95の浴からの皮膜と0.85の浴からのそれ(0.1μm 厚さ)について、表面状態を電顕観察した結果を図8に示す。両皮膜共リン含有率は3%程度で差はないが、ニッケル含有率は異なっている。少量のニッケルを含有する皮膜は図8(a)に見られるように微細な針状組織があらわれる。この皮膜では、α-Co(100)面配向をもっており、またこのときには、高保磁性の良好な磁性膜である。他方、ニッケル含有率20%以上の皮膜は図8(b)に見られるように微細な球状組織を示し、この場合の皮膜磁性は必ずしも良好とはいえない。以上の結果を総合的にまとめ表2に示す。

4. 考 察

4-1 析出速度と皮膜組成

本浴の析出速度は、コバルトまたはニッケル単独浴のそれよりも、コバルト-ニッケル合金浴の速度が高くあらわれる傾向が見られる。この傾向は、錯化剤を異にする他の無電解めっき浴においても認められており^{6),7)}、それはコバルトめっき表面に比べニッケルめっきの表面の触媒活性が高いためと説明されている。

本浴の析出可能な pH の上限である pH11.5 の場合に浴中の金属イオン濃度比にはほぼ等しいCo/Ni比のめっきが析出する。これより pH が低下すると、ニッケルの析出率は高まるようになる。同様の傾向は前記の無電解めっき浴においても認められており、これはおそらく、コバルト錯体およびニッケル錯体の安定度が、浴の pH 上昇により安定化するが、ニッケル錯体の安定度の向上の方がコバルト錯体よりも大きいためと考えられる。

4-2 皮膜磁性と結晶構造

本浴からの合金めっき膜の磁気特性は、コバルト中に

少量のニッケルが混入したとき保磁力、角形比がともに大きくなって、硬質磁性膜として優れている。同様の現象が、コバルト-ニッケル電着膜⁵⁾および、無電解コバルト-ニッケル合金めっき膜⁸⁾についても指摘されている。すなわち、J.S. Sallo ら⁵⁾はコバルト-ニッケル合金電着膜の保磁力が、合金の h. c. p. 相と f. c. c. 相の遷移域である15~30%のニッケル含有率のとき最高値になると述べている。また著者らも無電解コバルト-ニッケル合金めっき膜において類似の傾向を確かめている⁴⁾。このように皮膜の合金組成によって保磁力が変化するのは、皮膜の結晶粒子サイズ、結晶の配向性、形状異方性などの構造変化が影響するためと考えられる。すなわち、表2に見られるようにコバルト-リン皮膜中に少量のニッケルが共析するとコバルト結晶粒子は微細化する。そしてシェラー式より求めたみかけの粒子径が300Å前後のとき、保磁力、角形比とも最も高い値となる。この平均粒子径は強磁性微細粒子における単磁区構造粒子に対応するものであろう。また、それらの高い保磁力を示す皮膜においては、 α -Co(100)面の回析強度 $I(100)$ と α -Co(002)面のそれ $I(002)$ との比 $I(100)/I(002)$ が大きいことから、コバルト結晶の磁化容易方向(C軸)が素地に平行に強く配向しており、したがって、結晶磁気異方性の効果もまた皮膜の保磁力を高める一因と考えられる。一方、ニッケル含有率20%までの皮膜で認められる針状組織は、 α -Co(100)面配向と関連する組織と考えられるが、個々の針状組織は、上記の単磁区構造粒子ではなく、それら粒子の集合体としてのいわゆる elongated single domain の形で単磁区を形成している可能性が考えられ、この場合は形状異方性によってさらに高い保磁力を示すものと考えられる。

以上20%までのニッケルを含む合金皮膜の磁気特性が、コバルト単独浴からの皮膜のそれより一層向上した理由について考察した。

5. 結 言

ピロリン酸ナトリウムを錯化剤とする無電解コバルト-リンめっきの浴条件を基礎にして、コバルト-ニッケル-リン合金めっきの析出条件と皮膜組成および構造との関係を検討し、次の結論を得た。

1) 本合金めっきは、浴が安定でめっき速度が大きいので低温型のめっき浴に適している。浴中の金属イオン濃度比を変えることにより、少量のリンを含む任意のCo/Ni比のCo-Ni-P合金めっきが得られる。

2) 本浴は、ピロリン酸ナトリウムとアンモニウムイ

オンの両錯化剤の複合効果を利用しており、好適なpH範囲は狭く、pH9~11である。浴中のコバルトイオン/ニッケルイオン比よりも析出皮膜中のニッケル含有比の方が高いが、浴のpHの上昇につれ皮膜中のコバルト含有率が高まる。

3) 本浴からのCo-Ni-Pめっき膜は高保磁力と高い角形比をもつので、本浴は強磁性めっき浴として優れている。この場合浴のpHは10.5が適当で、皮膜中に20%までのニッケルを含有するとき磁気特性が最高値を示す。

4) 合金めっき皮膜の磁気特性は、皮膜の結晶構造すなわち、結晶粒子サイズと配向性に関係しており、さらに表面の微細針状組織とも関連することがわかった。

(昭和53年11月、本協会第58回学術講演大会にて発表)

(1979—9—14 受理)

本論文中の非SI単位のSI単位に対する換算表

量	単位記号	SI単位による値
速 度	mg/10cm ² /10min	1mg/10cm ² /10min =1.7×10 ⁻⁵ kg/m ² /s
速 度	μm/hr	1μm/hr=2.8×10 ⁻¹⁰ m/s
磁界の強さ	Oe	1Oeは(1000/4π)A/mに相当
長 さ	Å	1Åは10 ⁻¹⁰ mに相当
濃 度	M	1Mは1mol/lに相当

文 献

- 1) 鷹野修, 松田均; 無電解コバルトめっきにおける低温浴の研究, 本誌, **31**, 1 (1980)
- 2) 石橋雅義; 定量分析実験指針, p. 168
- 3) 高木誠司; 定量分析の実験と計算, p. 357
- 4) 鷹野修, 石橋知; 無電解コバルト-ニッケルおよびコバルト-ニッケル-合金めっき膜の磁気特性, 本誌, **20**, 348 (1969)
- 5) 岩崎俊一, 大内一弘; 高保磁力磁性薄膜の結晶構造について, 電子通信学会, 磁気記録研究会資料 MR68-1
- 6) 鷹野修, 石橋知; コバルト-ニッケル合金の無電解めっき浴, 本誌, **18**, 46 (1967)
- 7) 鷹野修, 石橋知; アンモニアアルカリ性無電解コバルト-ニッケル合金めっき浴, 本誌, **19**, 345 (1968)
- 8) Fred Pearlstein, Robert F. Wlightman; Magnetic Properties of Electroless Cobalt Based Alloys, Plating, **54**, 714 (1967)