■ 小特集/めっきにおける不純物の影響とその対策

無電解ニッケルめっきにおける不純物の影響とその対策

矢 後 正 幸*

The Influence of the Contamination and Its Countermeasure in Electroless Nickel Plating

Masayuki YAGO *

Key Words : Electroless Nickel Plating, Contamination

無電解ニッケルめっき液の不純物について、その混入経路及び影響について述べ、その対策について述べる。

1. はじめに

BrennerとRiddellによって、1944年に発明された無電解ニッケルめっきは表面処理技術の中核として成長を遂げ、ここ数年は、2ケタ成長を続けており、さらに飛躍する成長産業として期待されている。

無電解Ni-Pは、主に酸性タイプとアルカリ性タイプに分けられる。前者は、主に金属素材に用いられるが、最近では、ガラスエポキシ銅張積層板や、セラミックス材料等、多方面に応用されている。後者は、主にプラスチック素材に使用され、電気めっきの下地めっきの用途が多い。又、最近では、中性タイプのNi-PやNi-Fe-P、Ni-Cu-P、Ni-Cr-P等の三元合金めっきも実用化されつつある。

無電解Ni-Pの不純物については、鉛に代表される負触媒金属がよく知られているが、今回は、現場的な要素も加え、広範囲より述べてみたい。

まず、無電解ニッケルめっき液への不純物混入経路については、次の点があげられる。

(1) 被めっき物(素材)より溶出する。

- (2) 建浴水、洗浄水の持ち込み及び濃縮による。
- (3) 治具や被めっき物のめくら穴等より、前処理液を持ち込む。
- (4) 薬品原料より混入する

以上のような経路から混入した不純物は、めっきに悪影響を及ぼす。したがって、これらのトラブルの対策が必要であり、次に述べる。

2. 酸性無電解ニッケルめっき

前述のように、酸性無電解ニッケルめっき液への不純物混入経路は、素材からの持ち込みや溶解が多いが、代表的な物質について、その影響と対策を述べる。

2.1 銅

銅の混入は、銅及び銅合金素材に無電解ニッケ

図1 析出速度に及ぼす異種金属の影響

トップニコロンN-47-1 200mL/L
 温度 90±1℃
 時間 60分
 かくはん なし

* 奥野製薬工業(株)東京支店 (〒123 東京都足立区新田 3-8-17)
 Okuno Co., Ltd (8-17, Shinden 3-chome,
 Adachi-ku, Tokyo 123)

うに、50ppm迄は全く変化しない。50ppm 程度で、次亜リン酸ナトリウムで還元され、粉末状の析出となり、めっき液の自己分解を引き起こす。しかし、めっき液の種類によってはNi-Cu-P合金めっきとして析出する場合もある。銅及び銅合金は、ニッケルよりも析出電位が貴であり、単純にめっき液に浸せきするのみでは、析出が始まらないので、めっき液中で陽極電解を行うか、又はパラジウム等の触媒付与を行う。その際、完全に被覆が行われないうで、素材のままめっき液中に存在し、溶解するケースが多い。この場合、直ちに、めっき液より引き上げ、前処理を再度行う。陰極電解で2~3Vの電位を与え、10~60秒程度で完全に被覆する。アクチベータ処理は、数10ppmのパラジウムの酸性溶液で充分であるが、過剰処理は、密着不良やめっき液の分解を引き起こすので注意する。

2. 2 鉛

無電解ニッケルめっき液の不純物としては、最も影響の大きい負触媒である。析出速度は、図1のように数ppmで完全に反応が停止する。3~4ppmでピットが発生し、光沢の増加を伴う。鉛の混入しためっき液は、鉛を選択的に除去する事は不可能なので、混入経路のチェックを行う事が肝心である。

混入経路は、素材より溶解するケースがほとんどであるが、快削黄銅素材、鉛快削鋼のめっきを行う場合は、次の処理を行う。

① ストライク無電解ニッケルめっきにて、均一に素材に被覆した後、本槽のめっき液に入れ、鉛の混入を抑制する。この時、ストライク浴は、出来る限り高温、高pHで行う。

② 前処理をソフトにし、鉛の溶解を抑える。

③ 陰極電解法、触媒付与法を行い、短時間で完全に被覆させ、めっき液中の鉛の溶解を抑える。

一般的には、快削黄銅素材の方が前処理に敏感であり、鉄素材の方がめっきが容易である。鉛含有素材は、出来るかぎり一般の鉄素材と混載してめっきし、浴中の鉛の蓄積を少なくする事が肝要である。又、ごくまれであるが、はんだ付けしたコーティング治具より鉛が溶出する事もあるので、ステンレスコーティング治具に変更することが望

ましい。

2. 3 六価クロム

六価クロムは、図1のように10ppm迄は、ほとんど析出速度の変化はみられない。しかし、ごくまれには、析出が停止するめっき液もある

混入経路は、素材より混入するケースはほとんどなく、クロメート処理を実施しているコーティング治具からの溶出がほとんどである。三価クロムは、六価クロムより影響性はさらに少なく、ほとんど影響は認められない。

2. 4 亜鉛

亜鉛は、銅-亜鉛合金素材の溶解でも混入するが、アルミ素材の前処理で行われる亜鉛置換膜のめっき液での溶解が最も大きい。20ppm程度より析出速度が低下し、50ppmで初期の2/3に低下する。アルミ素材専用ラインでは、約3~4ターンにてめっき液を廃液するケースが多く、この場合、亜鉛は数10ppmに達しているといわれる。

しかし、鉄素材のめっきラインでは、5ターン以上の長期実施例もあり、若干の共析やくみ出しによる希釈の効果と考えられる。

2. 5 硫黄及び硫黄化合物

硫黄快削鋼素材を多量に処理した時に、めっきの未着及びムラ状の析出が生ずる。硫黄は、無電解ニッケルめっきの代表的な触媒毒であり、一度混入するとほとんど除去する事は不可能なので、前処理の酸活性濃度を低く押え、炭酸ソーダの中和を実施すると効果がよい。

又、ネオプレンゴムとの複合材料でも、同様な不良が生ずる場合があり、硫黄化合物の溶解が原因である。活性炭処理で除去可能であるが、めっき液中の添加剤も除去されるので、めっき液の性能に影響を与えるかどうか確認をする必要である。

2. 6 カビ

無電解ニッケルめっき液は、有機酸を含有し、弱酸性でもある事により、カビに対しては極めて良い繁殖条件下にあり、ザラ付きや未着現象を引き起こす。ろ過により除去されるが、めっき液を1週間以上放置させないか、定期的に使用温度迄、加熱すると発生は抑えられる。根本的には、カビ防止剤の添加が良い。しかし、カビは使用工場により異なるので確認が必要である。

厚付け無電解ニッケルめっきは、カビが原因でザラ付きやノジュールを生ずる事がある。通常の1~3μmのフィルターでは除去されない事がある。この場合、0.2~0.5μmの精密ろ過を実施すると解消する。

2. 7 使用水からの不純物

無電解ニッケルめっき液の建浴及び補給水は純水の使用が望ましいが、通常レベルのめっきの場合は水道水でも差つかえない。

洗浄水の不純物の最大許容値は、表1の通りである。特に、ケイ素含有量、全硬度が高いと、ザラ付き、外観不良を生ずるので注意を要する。地下水を使用するときは、必ず水質の確認が必要であり、必ずフィルターを通過させ使用する。

3. アルカリ性無電解ニッケル

アルカリ性無電解ニッケルめっきは、プラスチック上の下地めっきとして使用される。不純物混入経路は、前処理液の持ち込みによるケースが多く、無電解ニッケルのつきまわり性、安定性等に大きく影響を与える。その代表的な不純物について述べる。

3. 1 パラジウム

パラジウムは、カタリスト触媒より無電解ニッケルめっきに持ち込まれる。パラジウムは浴安定に最も敏感な不純物であり、その影響は表2の通りである。パラジウムは1.8mg/Lの微量の持ち込みでも、浴の分解をもたらす。パラジウムは、安定剤の添加で浴分解を抑制することが可能である。基本的には、ワークのメクラ穴や治具等の持ち込みをできるだけ抑える事が肝要である。な

お、アンモニウム塩含有浴は、パラジウムに対する抑制力を持つと言われており、酸性浴、ノーアンモニウム浴より、耐パラジウム性が強い。

3. 2 スズ塩

カタリスト液を持ち込む時に、同時に、塩化第一スズ及び塩化第二スズも持込まれる。表3は、ABS樹脂上の無電解ニッケルのつきまわり面積(%)をまとめたものであるが、塩化第二スズはほとんど影響は認められないが、塩化第一スズは

表2 パラジウムの影響

(Pd=1.8mg/Lを添加して80~90℃加温し、浴分解時間)

安定剤添加量	0mL/L	0.1mL/L	0.2mL/L	0.5mL/L	1.0mL/L
新浴(5dm ² /L処理)	25.6分	32.5分	35.0分	60分未分解	60分未分解
老化浴(100dm ² /L処理)	23.3分	28.0分	34.4分	60分未分解	60分半分解

(無電解ニッケル; New化学ニッケル A:B:水=1:1:5 建浴)

表3 混入不純物の影響

- ・つきまわり性(ABS樹脂); ハイクロムエッチング(65℃, 5分)→カタリストC(20mL/L, 25℃, 20秒)→アクセレーター(H₂SO₄ 8%, 50℃, 20秒)→無電解ニッケル(35℃)
- ・安定性(浴分解時間)テスト; Pd=3.6mg/L添加, 60~70℃加温

浴及び不純物	つきまわり性(析出面積)		分解までの時間
	2分	5分	
TMP化学ニッケル	95(%)	100(%)	28分
塩化第一スズ 1.0ppm	95(%)	99(%)	30分
2.5	90	95	25
5.0	40	65	20
25	20	30	15
50	1	5	15
250	0	0	—
塩化第二スズ 5.0ppm	98(%)	100(%)	—
10	98	100	20分
25	98	100	—
50	95	100	28
250	95	100	27
500	95	100	24
メタケイ酸ソーダ 10 ppm	90(%)	100(%)	—
50	80	98	30分
250	70	95	—
500	20	30	35
2500	30	50	—
5000	45	60	30
硝酸アンモン 10 ppm	90(%)	100(%)	—
25	90	95	35
50	80	90	45
250	70	80	—
500	65	75	—
1000	40	50	35
2500	10	20	—
5000	0	0	50

表1 洗浄水水質基準

	最適値	最大値
全 硬 度 (CaCO ₃)	0~200ppm	500ppm
振とう液の混濁度	0	10
溶解ケイ素 (SiO ₂)	0~ 5	20
塩 化 物	0~10	50
硫 酸 塩	0~10	50
全 鉄 分	0~10	50
硝 酸 塩	0~0.5	10

図3 亜リン酸ナトリウム濃度変化

図4 析出速度変化

図5 含リン率変化

5. まとめ

以上、無電解 Ni-Pめっきの不純物の影響と対策について記したが、無電解めっきの不純物は、

表5 無電解ニッケル組成分析結果

	3ターン時		10ターン時		20ターン時	
	透析前	透析後	透析前	透析後	透析前	透析後
NiSO ₄	28.5	26.3	29.8	28.8	31.4	28.6
NaH ₂ PO ₂	37.6	32.9	40.1	34.2	42.1	35.3
Na ₂ HPO ₃	182.1	120.4	199.8	137.1	190.4	131.7
Na ₂ SO ₄	36.2	24.1	56.2	38.0	71.1	44.2
オキシカルボン酸	23.2	20.8	21.4	17.9	17.2	14.3
モノカルボン酸	7.7	7.3	6.8	5.9	6.0	5.1

微量で析出速度、外観に影響を与えるものが多い。

したがって混入すると、除去できないものが多い、めっき液の再生が不可能な場合が多い。ほとんどのトラブル対策が、液更新かまたは液希釈する方法である。前処理を充分行う事により素材からの溶解を防ぐ一方で、治具及びワークのめくら穴等からの前処理液の持ち込みを防ぐ事が、最も重要と考えられる。又、無電解めっきの最大の弱点である亜リン酸塩、硫酸塩等の副生成物は、イオン交換膜による電気透析法を紹介したが、今後の無電解 Ni-Pの不純物の除去システムの実用化に期待がもたれる。

以上、無電解 Ni-Pめっきの不純物の影響と対策を述べたが、本文が、無電解 Ni-Pめっきの現場作業等のトラブルの一助になれば幸である。

(1989-4-11 受理)