無電解ニッケルめっきの初期析出過程

本 間 英 夫*, 野 口 雅 司*

Initial Deposition Process of Electroless Nickel Plating

Hideo HONMA* and Masashi NOGUCHI*

During the past decade electroless plating has been utilized widely for formation of the precise functional films. It is important to investigate the initial deposition processes since the functional characteristics are determined at the early stages of deposition.

In this study electroless nickel deposition was measured in-situ by laser beam, and it is concluded that initial deposition comprises a number of characteristic stages. There was found to be an induction period before the plating reaction. Induction time was largely dependent on catalyst adsorption and dissolved oxygen concentration. After this induction time, the initial deposition reaction took place very rapidly at the activated catalytic sites, and the reaction then stagnated and eventually reached steady-state. Transmission electron micrographs show that initially the nickel grew laterally followed by steady-state growth, and the plating reaction proceeded three dimensionally.

Key Words : Electroless Nickel Plating, Initial Deposition, Catalyst

1. 緒 言

無電解ニッケルめっきは、均一で密な高耐食性の皮膜が得られることから、食品加工業、自動車産業、航空機産業など多くの産業領域に用いられてきた^{1)~3)}。最近では、磁気ディスクの下地めっき、電磁波シールドへの利用、さらに、セラミックス上への成膜^{4)~10)}についての検討も広く行われるようになってきた。無電解めっきは、これら各種の工業的応用に適用する場合、初期の析出過程を知ることが重要である。本報では、無電解めっきの代表例として次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケルめっきについて、初期析出過程の微分速度を高精度に追跡し、初期析出に関する挙動および析出膜形態と析出速度との相関関係について解析した。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

本測定法は、あらかじめ触媒活性化したガラスシリンダー上に無電解めっきし、同時に外部から可視光を導入して析出に伴う透過光の減衰から析出過程を追跡しようとするものである。この方法は、Chapmanら¹¹⁾が無電解銅めっき析出過程の解析に用いた手法に改良を加えたものであり、その実験装置の概要を図1に示した。光源としてレーザー光による析出反応に対する誘発作用のない波長632.8nm（可視領域）のHe-Neガスレーザー（NEC製 GLG-5600型）を用いた。出力は15mWであり、出力される直径約1mmの光束を無電解析出反応面

の回転ガラスシリンダーに導入し、反応面を透過した光をシリコンフォトセル（浜松TV製S639B）で受光する方法をとった。また、これらの基本構成以外に、光束の収束および拡散のためのレンズ系、光学系ノイズを除去するためのS/Nフィルター、さらに、自記記録部のレコーダー時間軸、受光部出力を同時に作動制御するためのマイクロスイッチおよび各種リレー装置を装備した。また、無電解めっきでは、反応の物質移動の效果を知ることが極めて重要である。そこで、本実験では反応面の回転数はガラスシリンダーの安定性を考慮し、1000rpmを最大として設定した。回転精度は、 $\pm 0.5\%$ で測定を行った。浴温のコントロールは、温水循環による間接式とし、その精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内とした。無電解析出速度測定容器は、特別に設計した特殊二重構造式セパラブルフラスコを用いた。また、めっき浴の脱気を行うための不活性ガスとしてはアルゴンガスをを用い、溶存酸素量の測定には隔膜ガルバニ式D.O.メーター（Yellow Springs製、MODEL 58）を用いた。

2. 2 ガラスシリンダーの前処理法

ガラスシリンダーの前処理液の組成および処理条件は、表1に示す通りである。第一次エッチングとして無水ク

Table 1 Bath composition and condition in each pretreatment.

Pretreatment process	Bath composition		Condition
First etching	CrO ₃ H ₂ SO ₄	400-500g/L 200mL/L	60°C 60min
Second etching	NaOH	400-500g/L	25°C 2min
Sensitizing	SnCl ₂	0.2g/L	25°C 2min
Activating	PdCl ₂ HCl	0.2g/L 1-2g/L	25°C 2min

* 関東学院大学工学部 (〒236 神奈川県横浜市六浦町4834)
Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho,
Yokohama-shi, Kanagawa 236)

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus.
A : Gas laser B : Steering motor
C : Magnetic stirrer D : Glass cylinder
E : Reaction vessel F : Photo-cell
G : S/N filter H : I/V converter
I : Prebox J : Analog data recorder

ロム酸と濃硫酸を用い、さらに高濃度の水酸化ナトリウム溶液でエッチングする方法が、ガラスのエッチングとして良好な密着強度が得られている¹²⁾。なお、第一次エッチングおよび析出皮膜の溶解時以外の前処理は、全工程とも回転を200rpm一定として行い、洗浄も同一回転下で行った。

2. 3 測定方法

前述の前処理工程に従って処理したガラスシリンダーを図1中の反応容器（二重構造式セパブルフラスコ）上部のステアリングモーターシャフトにセット後、反応容器下部に設置したジャッキの操作によってガラスシリンダーを容器内に挿入した。それと同時に、シリンダーとめっき液界面において反応誘導期を含む析出反応が開始される。この時の析出速度は、反応面を透過するレーザー光の減衰として、シリコンフォトセルの出力に変換されて得られる。この時の各種条件下における析出反応で得られたニッケル皮膜は耐酸性マスキングテープで被覆し、一定面積を露出させた後、1：1硝酸（市販特級品使用）で溶解させ、原子吸光光度法にて定量化し、単位面積当たりのニッケル被覆量〔μg/cm²〕に対するフォトセル出力電圧〔mV〕として表わし、この関係を以後の測定に検量線として用いた。使用したガラスシリンダーは、マイクロメーターを用いて0.001mmまで1本につき5回ずつ直径を厳密に測定し、平均値を求める作業を15本について行った。次に15本の平均直径から2 cm幅の表面積を算出し、以後の計算に用いた。このような方法により、測定した受光部フォトセル出力特性と時間に対するニッケル被覆量の変換が迅速化された。

本実験で採用した主な実験条件は、回転数0, 300, 600, 1000rpm, 浴温40, 50, 60℃, 浴pH4, 5, 6, ニッケル塩濃度0.1mol/L, 錯化剤濃度0.1mol/L, 還元剤濃度0.2mol/Lであり、標準浴組成を表2に示した。なお、使用した試薬はすべて市販特級品を用いた。またpH調整は、特級水酸化ナトリウムおよび特級硫酸溶液

Table 2 Basic bath composition and operating conditions.

Chemicals	Conc. (M)	Condition
Nickel sulfate	0.1	r.p.m. 0, 300, 600, 1000
Sodium propionate Trisodium citrate	0.1 0.1	Temp. (℃) 40, 50, 60
Sodium hypophosphate	0.2	pH 4, 5, 6

を使用した。

3. 実験結果

3. 1 析出速度曲線

回転速度を種々変化させ、Ni皮膜の成長を時間軸に対してプロットした結果を図2に示した。このNi皮膜の成長曲線で、いずれの場合も異なった3つの速度領域が認められた。これら各速度領域で析出が始まるまでの間を誘導期、次いで初期析出速度域、また反応が停滞する領域を析出停滞域とし、後続の析出については定常析出速度域とした。析出速度曲線全体の示す傾向としては静止状態下の速度が最も速く、600rpmまでは回転数の増加に伴い速度が低下するが、それ以上の回転数では再び速度が上昇した。これは、特に低pHおよび低温度の条件下で顕著であった。また、いずれの回転数においても初期析出過程は、析出膜厚が約5～7 μg/cm²付近ではほぼ終了し、これ以後約10 μg/cm²まで析出停滞域に相当し、10 μg/cm²以後からまた直線的に析出が進行して定常析出速度域に達した。

3. 2 触媒吸着量の反応誘導期に及ぼす影響

基材表面における触媒（本実験においてはパラジウム）核密度が、初期成膜過程、特に反応誘導期に及ぼす影響について検討した。ガラス表面に吸着するパラジウム量を変化させるための基本的パラメーターとしては、アクチベーターであるPdCl₂の濃度を変化させることにより行った。始めに、アクチベーター濃度と反応誘導期との関係およびガラス表面上へのパラジウム吸着量の関係を

Fig. 2 Effect of agitation rate on surface coverage.
— : 0 rpm - - - : 300rpm
..... : 600rpm - · - · : 1000rpm

Fig. 3 Effect of activator concentration on induction time.

図3に示した。この図によるとPdCl₂濃度が0.005g/Lから0.1g/L付近までの範囲では、誘導期が急激に短くなり、0.1g/L以上になるとほぼ一定の誘導期を示す傾向が認められた。逆に0.005g/Lより低いアクチベーター濃度では、析出反応が停止した。また、アクチベーターのPdCl₂濃度と、原子吸光光度法により測定したガラス表面へのパラジウム吸着量との関係については、アクチベーター濃度が0.1g/L以上では、パラジウム吸着量がほぼ一定であり、それ以下では急激に減少する傾向を示した。

さらに、反応誘導期を含めた析出膜成長曲線を各アクチベーター濃度毎に測定したものを図4に示した。反応誘導期および初期段階においてはアクチベーター濃度の依存性が認められたが、その後の膜成長曲線は、析出形態、析出速度のいずれも大差は無く、殆ど類似した曲線を示している。つまり、触媒であるパラジウム原子の吸着量が少ない場合、2次元（横）方向へのニッケル成長時における合体に時間を要するため、誘導期が長く、初期析出が遅いが、ニッケルが完全に被覆され、ニッケル自己触媒性が成立すると、当然のことながら基材表面のパラジウム触媒核密度は析出反応と無関係であり、いずれのアクチベーター濃度においても同様の析出形態を示すと考えられる。

また、ここで示したアクチベーター濃度と反応誘導期との関係について通常の空気開放下におけるめっき浴の溶存酸素量（2.5～3.0ppm）に設定して測定を行い、さらに空気飽和浴についても同様の測定を行った。その結果、溶存酸素量が多い場合アクチベーターのPdCl₂濃度0.1g/L以下では、未析出の部分が非常に多く析出状態が不均一であった。すなわち、浴中の溶存酸素量が多くなると基材表面の触媒吸着量の影響を強く受けるということが分かった。したがって、触媒吸着量の少ない基材でも均一な析出膜を得るには、浴中の溶存酸素量を低くすることによって実現でき⁹⁾、基材の前処理方法に起因する析出状態の変化を最小限にすることが可能であろう。

3. 3 各速度域と結晶成長との相関関係

以上の各速度域の示す速度論的データと結晶成長と

Fig. 4 Growth curve of the deposition on various activator concentration.

PdCl₂ conc. ——— : 0.5g/L : 0.05g/L
- - - : 0.005g/L

の相関関係を知る目的で透過型電子顕微鏡（TEM）による析出Ni皮膜の表面観察を行った。これらの結果を図5に示した。

誘導期に対応する(a)では、TEM像から約80Å程度の凝集粒子が認められ、電子線回折像からもPdのF.C.C.構造を示す多結晶回折環であることが確認され、Niはまだ析出していない。次に(b)の初期および析出停滞域に相当する表面状態は、(a)に示されている微細なPd触媒核上にNiが島状に析出している。初期のNi皮膜の成長は、触媒を中心としてその方位を受け継いだ球状あるいは球に近い多角形状ランダム方位成長を物語るものである。このような過程を経て触媒粒子上に析出成長したNiは、近傍の粒子と相互に凝集し島状の形態をとり2次元成長をする。また、(c)では三次元的に成長した粒子径500Å程度のNiがTEM像より観察された。また、回折像からもNiのデバيشェラー環に相当する回折図を示し、膜厚が増えるにつれてブロードになってくる。したがって、三次元方向の成長速度が最終過程としての直線則形態をとるものと考えられる。

3. 4 初期および定常析出速度域へのpHの影響

初期析出速度域、および定常析出速度域でのpH、回転数と速度曲線との関係を調べた。図6は、初期析出速度域でのpH—速度曲線を示したが、pHが4から5の間で直線的な速度上昇を示すが、pH5付近をピークに速度は一定となるか、もしくは速度の減少を生じた。また、定常析出過程でのpH—速度曲線を図7に示したが、pHが4から5の領域で反応面が静止の場合、初期析出過程で示したと同様にpHの増加とともに析出速度の増加が見られ、pHが5以上では析出速度の増加傾向は緩慢となった。また、回転状態下では、静止状態と同じようにpHが4から5の領域ではほぼ直線速度増加を示すが、pHが5以上では大きな変位を生じ、この挙動は回転数に大きく依存した。

Fig. 5 Transmission electron micrographs and corresponding electron diffraction patterns for nickel films at early growth stage.

(a) Induction period (b) Initial deposition region to stagnated deposition region
(c) Steady deposition region

Fig. 6 Effect of pH on initial deposition rate region.

● : 0 rpm ○ : 300rpm
□ : 600rpm △ : 1000rpm

Fig. 7 Effect of pH on steady deposition rate region.

● : 0 rpm ○ : 300rpm
□ : 600rpm △ : 1000rpm

一般に酸性無電解浴中のニッケルイオンは、有機酸が添加されていても安定な錯体を形成することは少なく遊離ニッケルイオンとして溶存している。したがって、ニッケルイオン還元電位は、ほぼ一定であるが、次亜リン酸イオンの酸化還元電位はpHの上昇にともない卑にずれ、還元反応の駆動力が増大し、析出反応速度を増大することになる。しかし上記の結果よりpHが5以上になると、ニッケルイオンと錯化剤との間に錯体が形成され、この錯体のキレート結合開裂の速度が析出反応に関与し、析出反応はより複雑化するものと考えられる。

3. 5 誘導期におよぼすNiイオン濃度の影響

誘導時間とNiイオン濃度との関係をpH 5に設定して測定した結果を図8に示した。誘導期に対するNiイオン濃度の影響は、浴温が60℃の場合、誘導時間は短く、Niイオン濃度に影響されないが回転数の増加とともに若干誘導時間が短くなる傾向を示した。浴温が50℃の場合、回転による効果がやや強く生じており、またNiイオン濃度が0.1M付近で最大誘導時間を有する特異性も同時に認められた。浴温が40℃では、50℃のときのこれらの傾向がさらに増幅された。また0 rpmでは最大誘導時間は、0.15M付近にシフトした。pHを6に変えた場合でも、Niイオン濃度がほぼ0.1M付近に最大誘導時間を有するが、pH4.0で0 rpmの場合は0.15Mで誘導時間が最も短く、0.075Mで誘導時間が最も長くなるという特異性を示した。これは、3.4で述べたようにニッケルイオンは、低pH領域においては遊離ニッケルイオンとして溶存しているので、ニッケルイオンの還元電位はほぼ一定であり、したがって析出反応は次亜リン酸イオンの酸化反応のみに依存し、pHの上昇にともない誘導時間が減少する。しかしpHが5以上になると、この錯体のキレート形成反応と結合開裂の速度が析出反応に関与し、析出反応はより複雑化するため、誘導時間も大き

Fig. 8 Effect of Ni^{2+} concentration on induction period.

● : 0 rpm ○ : 300rpm
 □ : 600rpm △ : 1000rpm
 Bath temp. — : 40°C - - - : 50°C
 — - - : 60°C

く変位する傾向を示したものと考えられた。

次にガラスシリンダーが設定温度に到達するまでの触媒表面温度の非定常性の影響を調べるため、シリンダー内に設定温度の温水を入れて測定を繰り返したが、誘導期に目立った変化はなく、初期析出にいたる誘導期の傾向が触媒表面温度の非定常性によるものではないことが示された。

4. 結 論

次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルの初期析出挙動および析出膜形態と析出速度との相関関係について検討した結果、以下のようなことがわかった。

(1) Niの析出過程には、析出が始まるまでの誘導期、急激に析出が進行する初期析出速度域、次いで析出の停滞する析出停滞域を経たのちほぼ一定速度で析出が進行する定常析出速度域に至ることが認められた。

(2) これらの初期析出過程について、Ni皮膜の表面観察の結果、誘導期においては表面に微細なPd触媒核のみが存在し、Niの析出反応は生じていなかった。初期析出に対応する表面状態は微細なPd触媒核上にNiが2次的に成長し、その後Niの成長は3次的に進行し、この3次元方向の成長速度が定常析出としての直線則形態をとると考えられた。

(3) 初期および定常析出速度域へのpHの影響と誘導期に及ぼすNiイオンの影響について検討した結果は、pHが4から5の領域では直線的に析出が進行し、pH 5以上では、この直線形態から大きく変位する傾向を示した。

(1989-9-19 受理)

文 献

- 1) C. H. de Minjer and A. Brenner; *Plating*, **44**, 1297 (1957)
- 2) D. W. Baudrand; *Plat. Surf. Finish.*, **70**, 24 (Dec. 1983)
- 3) R. N. Duncan; *Products Finish.*, **46**, 46 (Sept. 1982)
- 4) 逢坂哲彌, 小岩一郎; 表面技術, **34**, 330 (1983)
- 5) 逢坂哲彌, 中島英治, 田宮幸広, 小岩一郎; 表面技術, **40**, 573 (1989)
- 6) 大野 潔, 石井友二, 向 正夫; 表面技術, **26**, 118 (1975)
- 7) 池田正義, 沖島哲哉, 岡村寿郎; 電子材料, **24**, 60 (1985)
- 8) 渋谷智徳, 本間英夫; プリント回路学会誌, **2**, 44 (1986)
- 9) H. Honma et al.; *Plat. Surf. Finish.*, **74**, 62 (1987)
- 10) 本間英夫, 河内康徳, 安田伸一郎; プリント回路学会誌, **4**, 41 (1989)
- 11) T. W. Chapman, J. Dumesic, J. A. Koutsky; *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 11, 1405 (1974)
- 12) 本間英夫, 水島信也; 表面技術, **31**, 91 (1983)