クーロスタット法による 無電解ニッケルめっき速度のモニタリング

松岡 政夫*, 岩本 和也*, 林 忠夫*

Coulostatic Monitoring the Deposition Rate of Electroless Nickel Plating

Masao MATSUOKA*, Kazuya IWAMOTO* and Tadao HAYASHI*

A computer-aided coulostatic method was employed for the *in-situ* monitoring the deposition rate of electroless nickel. The relationship between deposition rate (i_{dep}) and polarization resistance (R_p) was given by the equation; $i_{dep} = K/R_p$. The K -values were empirically determined from pairs of i_{dep} and R_p values, which were measured both by weight gain due to electroless plating and also by the coulostatic method. The K -value relating to the electroless nickel deposition was found to be 10-20 mV depending on temperature, pH and acetate concentration as well as stirring, but it was substantially independent of hypophosphite concentration. Once a K -value was established, the deposition rate could be successfully monitored by this method. The empirical K -value agreed fairly well with theoretical one which was calculated from Tafel slopes (b_a , b_c) measured by the galvanostatic tangent and a modified coulostatic method by using the equation; $K = b_a \cdot b_c / 2.3 (b_a + b_c)$. The increase in K -value with rising pH was essentially ascribed to an increase in Tafel slopes. The pH dependence of the Tafel slopes was more pronounced in cathodic reactions than in partial anodic reactions. The coulostatic method is found to be useful not only for monitoring the deposition rate of electroless nickel, but also for elucidating the mechanisms of the deposition process.

Key Words: Electroless Nickel, Coulostatic Method, Computer Aided Monitoring

1. 緒 言

無電解ニッケルめっきは電析ニッケルとは異なる磁氣的、電氣的ならびに機械的特性を示すために石油産業、化学プラント工業、自動車工業、電子工業ならびに防衛・航空産業などの幅広い分野で使用されており、析出物の機能性が特に注目されている¹⁾。無電解ニッケルめっきは触媒的な化学反応に基づいており、反応の進行に伴って浴組成が変化するため、析出速度が低下する。最近では自動分析管理装置を用いて消耗した試薬を補給することによってめっき速度の変動を防止する工夫がなされているが²⁾、試薬中の不純物、反応生成物の蓄積など制御できない因子のために一定の析出速度を維持するのは必ずしも容易でない。したがって、厳密な膜厚管理が必要な場合にはめっき速度のモニターが不可欠である。従来、めっき速度の計測に対してはいくつか方法が提案されているが^{3)~8)}、クーロスタット法は短時間で*in-situ*に無電解めっき速度をモニターでき、分極抵抗が溶液抵抗の影響を受けないというメリットがある^{9)~12)}。更に、クーロスタット法では無電解ニッケルめっきの析出反応に関する速度論的な知見が得られるので反応機構の解明^{13)~15)}にも有効である。

本研究ではクーロスタット法を用い、無電解ニッケルめっきの析出速度をコンピュータ制御で連続的に自動計測するシステムを試作し、その有効性および析出反応の

速度論的パラメーターについても検討を行った。

2. 実 験

2.1 クーロスタット法による分極抵抗の測定

クーロスタット法は電氣量を規制することによって電極反応を解析する測定法で、無電解めっき反応が起こっている電極に外部から定電氣量のパルスを加えると電氣量と電氣二重層の容量に依存して試料極の電位は混成電位からずれ、 η_0 の過電圧を生ずる。その後、試料極に供給された電荷はめっき反応によって消費され、やがて試料極の電位は混成電位までもどる。過電圧が10mV以下の微小分極の間は電氣二重層の容量が不変で、無電解めっき反応に対して二重層容量(C_d)と分極抵抗(R_p)が並列に結合した等価回路を仮定すれば過電圧の経時変化は次式で表される。

$$\eta_t = \eta_0 \cdot \exp\{-t/(C_d \cdot R_p)\} \dots \dots \dots (1)$$

$$\ln \eta_t = \ln \eta_0 - t/(C_d \cdot R_p) \dots \dots \dots (2)$$

(2)式から明らかなように時間(t)に対して過電圧の対数值($\ln \eta_t$)をプロットすれば直線となり、切片および傾きから $\ln \eta_0$ および $-1/(C_d \cdot R_p)$ の値が得られる。また、試料極に印加する電氣量を Q とすれば(3)式から二重層容量(C_d)が求められ、さらに二重層容量と直線の傾きから分極抵抗(R_p)が計算できる。

$$C_d = Q/\eta_0 \dots \dots \dots (3)$$

クーロスタット法で使用した測定システムの概略図を図1に示す。まず、パーソナルコンピュータ(日本電機(株)製PC-9801 VM2)からのスタート信号によってクーロスタット装置(日亜計器(株)製N-4)を起動し、過電

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

Fig. 1 Block diagram of monitoring system for electroless nickel plating.

Table 1 Composition of electroless nickel bath and operating conditions.

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26g L^{-1}
$\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30g L^{-1}
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40g L^{-1}
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	16g L^{-1}
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1mg L^{-1}
pH	6
Temp.	70°C

圧の減衰曲線をデジタル・ストレージ・オシロスコープ（菊水電子㈱製DSS-6521）に記憶した。そのデータをIEEE-488インタフェース（菊水電子㈱製IF01-DSS, 日本電気㈱製PC-9801-29）を介してCPUに転送し、最小自乗法によって求めた(2)式の切片と傾きから R_p を計算した。デジタル・ストレージ・オシロスコープから転送されたデータにはいくらかのノイズが入っているため25点移動平均法¹⁶⁾によって平滑化処理を行った。

2. 2 無電解ニッケルめっき速度の自動計測

表1に示す基本浴の組成ならびに浴温を変化させた条件で、クロースタットによる測定を6分間隔で行い、30分間の平均値から分極抵抗値を求めた。その際、クロースタットのコンデンサー容量は $0.1\mu\text{F}$ 、充電電圧は7.5Vに設定した。

めっき用のセルには500mLの広口びんを使用し、あらかじめ無電解ニッケルめっきを施した3本の白金線（ 0.314cm^2 ）を試料極、照合極、対極として用いた。また、キリンス処理および活性化処理を施した $2.0\text{cm} \times 5.0\text{cm}$ の圧延銅板を同一のセル内に30分間浸せし、めっき前後の重量変化から実際の析出速度を求め、電流密度に換算した。重量法から求めた無電解ニッケルめっきの析出速度（ i_{dep} ）とクロースタット法で求めた R_p の値から(4)式を用いて K 値を算出した¹⁷⁾。

$$i_{\text{dep}} = K/R_p \cdots \cdots (4)$$

$$K = b_a \cdot b_c / 2.3(b_a + b_c) \cdots \cdots (5)$$

ここで、 b_a と b_c は局部アノードおよび局部カソード反応に対するターフェル勾配である。

2. 3 クロースタット法によるターフェル勾配の測定

50mV以上分極させたときの過電圧の減衰曲線からター

フェル勾配を測定する方法が鈴木らによって提案されている^{11), 18)}。ここではこの方法を用いてターフェル勾配を測定した。過電圧が50mV以上の減衰曲線の領域で $\eta_1 - \eta_2 = \eta_2 - \eta_3 = \Delta\eta < 10\text{mV}$ になるような任意の3点を選択し、それに対応する時間を $t_1 < t_2 < t_3$ とすれば局部アノードおよび局部カソード反応のターフェル勾配は次式で求められる。

$$b_a = b_c = |\Delta\eta| / \log\{(t_3 - t_2)/(t_2 - t_1)\} \cdots \cdots (6)$$

各種条件の無電解ニッケルめっき浴においてターフェル勾配の計測を行い、(5)式から K 値を計算した。

2. 4 定電流トランジェント法によるターフェル勾配の測定

安定化電源（メトロニックス㈱製MODEL 5244A, 150V）と高抵抗（ $20\text{k} \sim 6.7\text{M}\Omega$ ）からなる定電流回路を用いて水銀リレースイッチによって、定電流パルスを試料極に印加し、そのときの試料極の過電圧の経時変化をストレージ・オシロスコープに記録し、電流の対数値と過電圧の関係をプロットすることによってターフェル勾配を求めた。

3. 結果と考察

3. 1 析出速度の温度依存性

析出速度（ i_{dep} ）および分極抵抗の逆数値（ R_p^{-1} ）に及ぼす浴温の影響を $40 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲で測定した結果を図2に示す。無電解ニッケルめっきの析出速度は温度依存性が大きく、図2の曲線(1)から明らかに浴温の上昇に伴って析出速度は指数関数的に増加する。 40°C のときには重量法から求めた析出速度は 1.61mA cm^{-2} であるが、 90°C では 25.2mA cm^{-2} の析出速度が得られる。

また、 R_p^{-1} 値も曲線(2)のように浴温が 40°C から 90°C

Fig. 2 Deposition rate of electroless nickel plating and R_p^{-1} value as a function of temperature.

Fig. 3 Deposition rate of electroless nickel plating and R_p^{-1} value as a function of pH.

まで上昇すると 0.12 S cm^{-2} から 1.34 S cm^{-2} に増加し、重量法から求めた析出速度の場合と類似の挙動を示した。このようにクーロスタット法で求めた R_p 値の逆数は無電解ニッケルめっきの析出速度と強い相関性を示し、分極抵抗 (R_p) が小さくなるほど析出速度が大きくなる傾向が確かめられた。

3. 2 析出速度のpH依存性

めっき浴のpHを3.5～7の範囲で変化させたときの析出速度 (i_{dep}) と分極抵抗の逆数値 (R_p^{-1}) に及ぼすpHの影響を図3に示す。重量法から求めた析出速度は曲線(1)に示すように、pH3.5では 0.40 mA cm^{-2} と著しく小さいが、pHが高くなるにしたがって析出速度は増加し、pH6以上ではほぼ一定の値 (9.5 mA cm^{-2}) が得られる。

一方、 R_p^{-1} 値も曲線(2)に示すようにpH3.5では 0.029 S cm^{-2} と非常に小さな値をとるが、pHが上昇するにしたがって R_p^{-1} 値は急激に増加し、pH6以上ではほぼ一定 (0.6 S cm^{-2}) となり、 R_p^{-1} 値は重量法から求めた析出速度とよい相関性を示した。しかし、pH3.5以下の場合には試料極と照合極との間の電位が安定せず、約1時間以上経過すると初期過電圧 η_0 が著しく増加するため、クーロスタット法によるモニタリングは困難になることがわかった。

3. 3 次亜リン酸ナトリウム濃度の影響

次亜リン酸塩の濃度を $5 \sim 30 \text{ g L}^{-1}$ の範囲で変化させたときの析出速度 (i_{dep}) と分極抵抗の逆数値 (R_p^{-1}) を図4に示す。曲線(1)に示すように次亜リン酸塩濃度が $5 \sim 30 \text{ g L}^{-1}$ まで増加すると析出速度 (i_{dep}) は 1.55 mA cm^{-2} から 9.36 mA cm^{-2} に増加するが、濃度が高くなるとその変化は緩やかになる傾向が認められた。

一方、 R_p^{-1} 値は曲線(2)に示すように次亜リン酸塩濃

Fig. 4 Deposition rate of electroless nickel plating and R_p^{-1} value as a function of hypophosphite concentration.

度が $5 \sim 30 \text{ g L}^{-1}$ まで増加すると R_p^{-1} 値は 0.10 S cm^{-2} から 0.54 S cm^{-2} に増加し、重量法から求めた析出速度とよい相関性を示すことが確かめられた。

3. 4 酢酸ナトリウム濃度の影響

静止およびかくはん浴において酢酸塩濃度を $5 \sim 40 \text{ g L}^{-1}$ の範囲で変化させたときの析出速度 (i_{dep}) と分極抵抗の逆数値 (R_p^{-1}) を図5に示す。重量法から求めた析出速度は曲線(1)と(2)に示すようにかくはんの有無にかかわらず酢酸塩が $5 \sim 20 \text{ g L}^{-1}$ の範囲で濃度依存性が大きく、濃度の増加とともに析出速度は急激な増加を示すが、 20 g L^{-1} 以上の領域では酢酸塩の濃度依存性がほとんど認められなくなる。また、曲線(1)と(2)の比較から明らかなように、いずれの条件でもかくはんによって析

Fig. 5 Deposition rate of electroless nickel plating and R_p^{-1} value as a function of acetate concentration. (1), (3): still; (2), (4): stirred

Fig. 6 Relationship between deposition rate of electroless nickel plating and R_p^{-1} value.

(1) $K=10\text{mV}$, (2) $K=20\text{mV}$

析出速度は増加するが、酢酸塩の濃度が低いほど析出速度に及ぼすかくはんの影響が顕著であった。

一方、 R_p^{-1} 値は静止浴では曲線(3)のように 10g L^{-1} で極大を示したのち、徐々に減少するのに対して、かくはん浴では曲線(4)のように $5\sim 40\text{g L}^{-1}$ の濃度範囲で R_p^{-1} 値が単調に減少する。このように酢酸塩の濃度が変化した場合には重量法から求めた析出速度と R_p^{-1} 値の間に良好な相関性が得られないのは、次節で言及するように酢酸塩の濃度によって K 値が大きく変化するためである。

3. 5 析出速度と分極抵抗の関係

クーロスタット法で求めた分極抵抗から無電解ニッケルめっきの析出速度を計算するためには(4)式の比例定数 K が既知でなければならない。温度および浴組成の異なる条件で測定した R_p^{-1} の対数値と i_{dep} の対数値との関係を図6に示す。 K 値が 10mV と 20mV の場合には(4)式はそれぞれ直線(1)と(2)で表される。プロットした点は直線(1)と(2)の間に位置することから無電解ニッケルめっきでは析出条件によって K 値は $10\sim 20\text{mV}$ の範囲で変化することが明らかとなった。

温度が上昇すると比例定数 K は増加する傾向を示し、温度の低い条件ではその依存性が大きい、 $70\sim 90^\circ\text{C}$ では K 値は $17\sim 19\text{mV}$ で、その変動は比較的小さい。鈴木らはクエン酸を錯化剤とする無電解ニッケルめっき浴で K 値が 14mV となり、 $60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ では温度依存性が認められないことを報告しているが¹¹⁾、本研究で得られた K 値はこの値よりも大きく、温度依存性が認められた。このことは無電解ニッケルめっき浴で使用する錯化剤および緩衝剤がニッケルの析出反応に対して重要な役割を果たしており、これらの添加剤の種類によって析出機構が変化するため異なる K 値が得られると解釈される。

pH が上昇した場合にも K 値は増加する傾向を示し、pH が低い領域では顕著な pH 依存性が認められるが、pH $6\sim 7$ の範囲では K 値はほぼ一定 (17mV) になる。

Fig. 7 Time dependence of reciprocal values of polarization resistance.

(1) pH 6 / 70°C , (2) pH 4 / 80°C , (3) pH 6 / 40°C

pH および温度の異なる基本浴で3時間にわたってクーロスタット法で分極抵抗をモニターした結果を図7に示す。曲線(1)に示すように pH 6 / 70°C の条件では R_p^{-1} 値は一定 (0.56S cm^{-2}) で、重量法から求めた析出速度とよい相関性を示した。しかし、pH 4 / 70°C の条件では重量法から求めた析出速度が3時間経過してもあまり変化しないにもかかわらず、 R_p^{-1} 値はめっき開始後、約1時間で緩やかに減少し、析出速度との良好な相関性は得られなかった。このことは pH が低い条件では試料極と照合極間の電位変動が著しく、分極抵抗の測定に支障をきたすためと考えられる。しかし、曲線(2)と(3)に示すように pH 4 / 80°C および pH 6 / 40°C の条件では安定した電位が得られ、クーロスタット法によるモニタリングに支障のないことが確かめられた。

次亜リン酸塩濃度が $5\sim 30\text{g L}^{-1}$ の範囲では K 値は $16\sim 17\text{mV}$ で、濃度依存性がほとんど認められなかった。したがって、無電解めっき反応によって次亜リン酸塩の濃度が変化した場合でもクーロスタット法による析出速度のモニターには支障がないことが明らかとなった。

静止浴で酢酸塩濃度を $5\sim 40\text{g L}^{-1}$ の範囲で変化させた場合、 $25\sim 40\text{g L}^{-1}$ の領域では K 値はほぼ一定 (17mV) となるのに対して、 25g L^{-1} 以下の濃度で K 値は著しく減少し、 5g L^{-1} の条件では K 値は 9mV になる。めっき液をかくはんした場合にも類似の挙動が認められるが、同じ酢酸塩濃度で比較すると静止浴の場合よりかくはん浴で K 値が大きくなる。このように K 値は酢酸塩濃度および浴のかくはんによって変化するが、無電解めっき反応によって酢酸塩の濃度は変化しないので、かくはん条件を一定にして測定を行えばクーロスタット法によるモニタリングには支障はないと考えられる。

3. 6 ターフェル勾配

析出速度 (i_{dep}) と分極抵抗の逆数値 (R_p^{-1}) の間の比例定数 K はターフェル勾配を測定することによって(5)式から計算できる。クーロスタット法および定電流トラ

Table 2 Tafel slope and *K*-value determined by different methods.

Method	Coulostatic			Galvanostatic			Weight gain <i>K</i> (mV)
	<i>b_a</i> (mV)	<i>b_c</i> (mV)	<i>K</i> (mV)	<i>b_a</i> (mV)	<i>b_c</i> (mV)	<i>K</i> (mV)	
pH 4	60.4	40.3	10.5	60.1	35.2	9.0	10
pH 6	86.5	100.2	20.2	82.4	92.5	19.0	17

ンジェント法で求めたターフェル勾配ならびに*K*値を表2に示す。

pH 6 のときクーロスタット法および定電流トランジェント法で求めたターフェル勾配のデータから*K*値を計算すると20.2mV および19.0mV となり、 $i_{\text{dep}}-R_p^{-1}$ の関係から求めた*K*値 (17mV) に近い値が得られる。

また、pH 4 の場合、クーロスタット法および定電流トランジェント法で求めたターフェル勾配のデータから*K*値を計算すると10.5mV および9.6mV となり、 $i_{\text{dep}}-R_p^{-1}$ の関係から実験的に求めた*K*値 (10mV) とよく一致した値が得られる。

めっき浴のpHによって無電解ニッケルめっきの析出機構が異なるために*K*値はpH依存性を示すが、pHの変化は局部アノード反応に対するよりも局部カソード反応への影響が大きいことが表2に示したターフェル勾配のデータから明らかとなった。

4. 結 言

酢酸ナトリウムを援衝剤とする無電解ニッケルめっき浴における析出速度をクーロスタット法によって測定した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) クーロスタット法における*K*値は浴組成および操作条件によって10～20mVの範囲で変化する。
- 2) 浴温、pH、酢酸塩濃度ならびに浴のかくはんによって*K*値は変化するが、次亜リン酸塩の濃度依存性はほとんど認められなかった。
- 3) *K*値は無電解ニッケルめっきの析出機構と関連しており、ターフェル勾配から計算した値と $i_{\text{dep}}-R_p^{-1}$ の

関係から求めた*K*値はほぼ一致した。

4) pHが上昇するとターフェル勾配が大きくなるため*K*値は増加するが、局部アノード反応に比較して局部カソード反応に及ぼすpHの影響が大きい。

5) 混成電位が不安定な温度範囲およびpHの低い浴条件以外では経験的に*K*値を求めるとクーロスタット法によって無電解ニッケルめっきの析出速度がモニターできることが確かめられた。

(1989-9-6 受理)

文 献

1) K. Parker ; *Plating & Surface Finishing*, **68**, (12), 71 (1981)

2) P. A. A. Verhaeven, J. O'Grady, S. J. Grimsley ; *Trans. IMF*, **64**, (8), 18 (1986)

3) F. L. Shippey, C. U. Yu, F. M. Donahue ; *Plating*, **59**, 762 (1972)

4) J. Dumesic, J. A. Koutsky, T. W. Chapman ; *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1405 (1974)

5) M. Paunovic ; *Plating*, **55**, 1161 (1968)

6) C. Gabrielli, F. Raulin ; *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 167 (1971)

7) I. Ohno ; *Surface Technology*, **13**, 1 (1981)

8) 大野 淳 ; 金属表面技術, **29**, 600 (1978)

9) 鈴木雅行 ; 電気化学, **53**, 765 (1985)

10) 佐藤倫子, 鈴木雅行, 佐藤祐一 ; 金属表面技術, **34**, 298 (1983)

11) M. Suzuki, N. Sato, K. Kanno, Y. Sato ; *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2183 (1982)

12) N. Sato, M. Suzuki, Y. Sato ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1485 (1983)

13) D. J. Kooijman ; *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 81 (1968)

14) H. Reller, E. Kirowa-Eisner ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1725 (1983)

15) E. Santos, T. Iwashita, W. Vielstich ; *Electrochim. Acta*, **31**, 431 (1986)

16) 南 茂夫 ; 科学計測のための波形データ処理, p.86 (CQ出版社, 1986)

17) M. Stern, A. L. Geary ; *J. Electrochem. Soc.*, **104**., 56 (1957)

18) K. Kanno, M. Suzuki, Y. Sato ; *Corrosion Science*, **20**, 1059 (1980)