フーリエ変換赤外全反射 (FTIR ATR) 法による 無電解ニッケル—リン合金めっき浴の *In Situ* モニタリング

水本省三*, 縄舟秀美*, 西川憲以*, 小橋康人*

In Situ Monitoring of Electroless Nickel-Phosphorous Alloy Plating Baths
by Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflectance (FTIR ATR) Spectrometry

Shozo MIZUMOTO*, Hidemi NAWAFUNE*,
Noriyuki NISHIKAWA* and Yasuhito KOHASHI*

In situ monitoring of electroless nickel plating baths using sodium hypophosphite as a reducing agent was investigated by FTIR ATR spectrometry.

Basic bath composition was $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1mol/L, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ 0.2mol/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2mol/L and $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2mol/L (pH 8).

Linear relationships were obtained between the absorbance of the characteristic absorption bands and the concentrations of hypophosphite, phosphite, citrate and sulfate. In continuously used baths with large accumulations of phosphite and sulfate, the ATR spectra of hypophosphite, phosphite and sulfate overlapped, but even in these cases compositions could be determined with sufficient accuracy by curve fitting.

This constitutes a simple, rapid procedure that requires no dilution, separation or other pre-treatment, and was applied to the *in situ* monitoring of electroless plating baths with satisfactory analytical results.

Key Words: FTIR ATR, Electroless Plating Bath, Ni-P Plating, *In Situ* Monitoring

1. 緒 言

無電解めっきでは、電気めっきと異なりアノードからの金属イオンの補給がないため、反応の進行に伴い浴中の金属イオン濃度が減少し、これと同時に、還元剤の消耗や pH の低下などが起こる。金属イオン濃度、還元剤濃度および pH は、析出速度や皮膜組成に及ぼす影響が大きいので、常時補給と調整を行い一定値に管理する必要がある。特に、次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルめっきでは、析出速度や皮膜組成に及ぼす金属イオン濃度、還元剤濃度および pH の影響が大きい。浴成分の分析および消耗成分の補給も、従来の人手による間欠的な方法では、管理精度に限界があり、高度な品質管理が要求される電子部品や自動車部品の製造においては、めっき浴の自動管理が必要不可欠である。

現在、無電解ニッケルめっき浴の自動管理は、めっき反応の進行に伴う消耗成分の変動の規則性を利用し、浴中のニッケルイオン濃度を吸光光度法で連続的に検知し、この結果に基づいてニッケル塩、還元剤および pH 調整剤を補給する方法が多く採用されている。しかし、めっき反応の進行に伴う消耗成分の変動の規則性は、めっき浴の種類、pH などの条件により異なるので、必ずしも

普遍的にこの方法が適用できるわけではない。

1960年代の Harrick, Fahrenfort の研究^{1), 2)} を端緒とする FTIR ATR (フーリエ変換赤外全反射) 法は赤外分光測定法の一つとして、バルクな物質、薄膜や溶液などの有機材料の表面分析や物質の光学定数の測定に使用されている。特に水溶液試料の場合、透過法では吸収が強いセル厚さを 10 μm 程度と薄くする必要があり試料の調整などに種々の困難があったが、ATR 法では水溶液系のスペクトル測定が極めて容易である。

本研究では、次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルめっき浴中の、次亜リン酸塩、還元剤の酸化により副生する亜リン酸塩およびニッケル塩の補給に伴い増大する硫酸塩を、FTIR ATR 法³⁾ により *in situ* にモニタリングする方法について検討した。

2. 実験方法

赤外吸収スペクトルの測定には、Perkin Elmer 社製フーリエ変換赤外分光装置 FTIR 1650 を使用した。溶液測定用サークルセル (ATR 結晶 ZnSe) に試料溶液 10mL を入れ、試料室内に N_2 ガスを通気し、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 128 回で波数 2000 ~ 900 cm^{-1} の ATR スペクトルを測定した。

ATR スペクトルの測定に使用した無電解ニッケルめっき浴は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1mol/L, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ 0.2mol/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2mol/L, $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot$

* 甲南大学理学部 (〒658 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1)
Fac. of Sci., Konan Univ. (9-1, Okamoto 8-chome,
Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658)

5 H₂O 0.2mol/Lを基本浴組成とし、硫酸または水酸化ナトリウムにより pH 8.0に調整したものを使用した。また、この基本浴から亜リン酸塩を除いた浴を使って消耗浴成分を連続補給しながらめっきを行った場合を想定し、1～4ターン経過した後の浴に相当する組成の溶液を調製して、同様に ATR スペクトルを測定した。消耗浴組成成分を補充しながらめっきを行い、建浴時の浴中のニッケルイオンの n 倍の金属が析出した状態を n ターンとした。この場合の還元剤の利用効率(還元剤の酸化量 [mol] に対する合金析出量 [mol] の百分率)は 33%とした。

3. 結果と考察

3.1 基本浴の ATR スペクトルの同定

図1に基本浴の 2000～900cm⁻¹ 領域の ATR スペクトルを示した。図1は、基本浴の ATR スペクトルを測定後、同条件で測定した水の ATR スペクトルとの差スペクトルをとることによって得られた、溶質のみの ATR スペクトルである。以後の ATR スペクトルは、すべてこの方法により測定した溶質の ATR スペクトルである。

基本浴の ATR スペクトルには、1600, 1400および 1100cm⁻¹ 付近に大きな吸収帯が認められた。錯化剤であるクエン酸塩の-COO-特性吸収帯は 1600～1250 cm⁻¹ にあり、次亜リン酸塩や亜リン酸塩の P=O 特性吸収帯は 1200～900cm⁻¹ にある^{4), 5)}。図1における、それぞれの吸収ピークと結合の種類との関係を明確にするため、基本浴の構成成分の組み合わせを変えた、3種類の溶液 a, b, c について ATR スペクトルを測定し図2の結果を得た。溶液 a の組成は NiSO₄ · 6 H₂O 0.1mol/L, C₆H₅O₇Na₃ 0.2mol/L, 溶液 b の組成は NiSO₄ · 6 H₂O 0.1mol/L, C₆H₅O₇Na₃ 0.2mol/L, NaH₂PO₂ · H₂O 0.2mol/L, 溶液 c は基本浴であり浴 b に Na₂HPO₃ · 5 H₂O 0.2mol/L を加えたものである。いずれの溶液も pH 8.0に調整した。

図2より、1569, 1416, 1392および 1281cm⁻¹ の吸収ピークがクエン酸塩のカルボキシレート (-COO-) に由

Fig. 1 FTIR ATR spectrum of basic electroless nickel plating bath.

Fig. 2 FTIR ATR spectra of solution a, b and c.

a. NiSO₄ 0.1mol/L + C₆H₅O₇Na₃ 0.2mol/L (pH 8)

b. a. + NaH₂PO₂ 0.2mol/L (pH 8)

c. b. + Na₂HPO₃ 0.2mol/L (pH 8)

(cm ⁻¹)		(cm ⁻¹)	
1. 1569	-COO-	6. 1157	P=O (HPO ₃ ²⁻)
2. 1416	-COO-	7. 1088	P=O (HPO ₃ ²⁻)
3. 1392	-COO-	8. 1042	P=O (HPO ₃ ²⁻)
4. 1281	-COO-	9. 1079	P=O (HPO ₃ ²⁻)
5. 1100	SO ₄ ²⁻	10. 983	P=O (HPO ₃ ²⁻)

来することがわかる。1569および 1392cm⁻¹ の強い吸収はカルボキシレートの逆対称伸縮および対称伸縮に帰属する⁴⁾。また、溶液 a の ATR スペクトルの 1100cm⁻¹ のブロードな吸収ピークは、SO₄²⁻ に由来していることがわかる。

次亜リン酸塩や亜リン酸塩の P=O 特性吸収帯は 1200～900cm⁻¹ にある。溶液 a と溶液 b の ATR スペクトルより、1157, 1088, 1042cm⁻¹ の吸収ピークが HPO₃²⁻ に由来し、1079 および 983cm⁻¹ の吸収ピークが HPO₃²⁻ に由来していることがわかった。

3.2 基本浴中の各成分の定量

基本浴の次亜リン酸塩、亜リン酸塩およびクエン酸塩について特定成分の濃度を変化させた溶液の ATR スペクトルと、その成分が含まれていない溶液の ATR スペクトルとの差スペクトルから求めた、各成分の濃度と吸光度との関係を図3に示した。吸光度は、次亜リン酸塩、亜リン酸塩およびクエン酸塩について、それぞれ 1157, 983 および 1569cm⁻¹ の吸収ピークの値を示した。図3

Fig. 3 Relation between absorbance of characteristic absorption bands and concentration of hypophosphite, phosphite and citrate.

○ HPO_3^{2-} (1157cm^{-1}), $\triangle$ HPO_2^{2-} (983cm^{-1}),
□ citrate (1569cm^{-1})

からも明らかのように、各成分の濃度と吸光度との間には直線関係が成立することから、各成分の濃度を精度よく定量することができる。図3に示した測定波数以外に、次亜リン酸塩では $1088, 1042\text{cm}^{-1}$ 、亜リン酸塩では 1079cm^{-1} 、クエン酸塩では 1281cm^{-1} の吸収ピークの吸光度と各成分の濃度との間に直線関係が成立した。

硫酸塩の特性吸収帯は 1100cm^{-1} にあり、特に次亜リン酸塩の 1088cm^{-1} および亜リン酸塩の 1079cm^{-1} の吸収と重なるが、亜リン酸塩濃度および硫酸塩濃度が低い場合には、以下に示す方法により次亜リン酸塩、亜リン酸塩および硫酸塩を定量することができる。

吸光度 E 、モル吸光係数 ε 、光路長 b [cm]、成分濃度 C (mol/L) の間には、

$$E = \varepsilon b C = kC \quad \dots\dots\dots(1)$$

の関係がある。ATR法は、屈折率の大きい媒質 (ZnSe 結晶などの光学材料) から屈折率の小さい媒質 (溶液試料) に向う光が、入射角が大きくなると境界面で全反射し、このとき反射面から試料側にわずかなだけ光がしみ出して、試料に吸収のある波長では吸収係数に応じて反射率が小さくなる現象を利用する方法である⁶⁾。(1)式の b に相当する“実効厚さ”は波長や入射角などによって変化するので、測定はすべて同一セルで入射角、温度などを一定として行った。

1100cm^{-1} には吸収帯が重なる、次亜リン酸塩、亜リン酸塩および硫酸塩の3成分の吸収が存在するので、Beerの加算性原理より 1100cm^{-1} の吸光度 E と比例定数 k および濃度 C との間に、

$$E = k_1 C_1 + k_2 C_2 + k_3 C_3 \quad \dots\dots\dots(2)$$

が成立する。ここで k は(1)式の εb に相当し、図3に

Fig. 4 FTIR ATR spectra of bath at turn 1 and 4.

示されたようなデータからあらかじめ求めることができる。 k_1, C_1 は次亜リン酸塩、 k_2, C_2 は亜リン酸塩、 k_3, C_3 は硫酸塩の値を表す。 E は 1100cm^{-1} における吸光度の測定値であり、 C_1, C_2 は $1157\text{cm}^{-1}, 983\text{cm}^{-1}$ の吸光度から図3に示した関係を使って求めることができるので、 C_3 を次式により算出することができる。

$$C_3 = (E - k_1 C_1 - k_2 C_2) / k_3 \quad \dots\dots\dots(3)$$

3. 3 連続使用浴の多成分分析 (ATRスペクトルの波形分離解析)

硫酸塩および亜リン酸塩濃度が低く、亜リン酸塩の 1079cm^{-1} の吸収が次亜リン酸塩の 1157cm^{-1} の吸収と重ならないければ、3.2に示した方法により各成分を定量することができる。しかし、工業的な無電解ニッケルめっきでは、めっき部品により異なるが3~4ターン程度連続して浴を使用している場合が多い。特に、厳密な皮膜組成が要求される、磁気ディスクなどの精密部品の製造では、めっき液の一部を常にくみ出し、浴中の亜リン酸塩および硫酸塩濃度を常に3~4ターン後の状態に保持するオートドレイン方式が採用されている。

図4に1ターン後および4ターン後のめっき浴のATRスペクトルを示した。実験方法に示した基本浴から亜リン酸塩を除いた浴を使用し、還元剤の利用効率を33%と仮定した場合、1ターン後の浴中にはニッケルイオン 0.1mol/L 、次亜リン酸塩 0.2mol/L の他に硫酸塩 0.2mol/L 、亜リン酸塩 0.3mol/L が存在し、4ターン後には硫酸塩 0.5mol/L 、亜リン酸塩 1.2mol/L が存在することになる。図4からも明らかのように4ターン後の浴では、硫酸塩および亜リン酸塩濃度の増大に伴い 1100cm^{-1} 付近の吸収帯が大きくなり、1ターン後の浴には

Fig. 5 Curve fitting for FTIR ATR spectrum of bath at turn 1.

1. Bath at turn 1
2. Na_2HPO_3 0.3mol/L
3. Na_2SO_4 0.1mol/L
4. NiSO_4 0.1mol/L (presence of $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$)
5. NaH_2PO_2 0.2mol/L

認められていた次亜リン酸塩の 1157cm^{-1} の吸収が不明瞭になるため、3.2に示した方法により各成分を定量することは難しい。

図5には1ターン後の $1250\sim 900\text{cm}^{-1}$ 領域のATRスペクトルを示した。1ターン後のめっき浴のATRスペクトル(1)は、溶液2, 3, 4, 5の成分を含んでおり、

これらのスペクトルの合成スペクトルである。同一吸収帯に多成分のスペクトルが重なり合った合成スペクトルについても、カーブフィティングにより各成分を分離定量することができる。カーブフィティングによる多成分定量では、Beerの法則から導かれた比例原理および加算性原理の基本原則に基づき、適当な組成の標準溶液のスペクトル測定値から、任意の組成の溶液のスペクトルを合成し、この合成スペクトルと試料溶液のスペクトルとの差が最も小さくなる浴組成条件を、非線形最小自乗法を使って求める⁷⁾。計算には装置付属のQuantソフトウェアを使用した。

表1および表2にカーブフィティングに使用した標準溶液の組成および1～4ターン後のめっき浴の定量結果を示した。表2の結果からも明らかなように、ターン数が大きく、各成分のスペクトルが重なり合う場合においても、カーブフィティングによりクエン酸塩、次亜リン酸塩および亜リン酸塩濃度を精度よく定量できた。硫酸塩については、負の誤差がやや大きいのが、実用上、十分な精度で定量できることがわかった。

4. 結 言

次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルめっき浴中の、次亜リン酸塩、還元剤の酸化により副生する亜リ

Table 1 Standard solution (pH 8) for curve fitting.

No.	NiSO_4 (mol/L)	Na_2SO_4 (mol/L)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ (mol/L)	NaH_2PO_2 (mol/L)	Na_2HPO_3 (mol/L)
1	—	—	—	0.20	1.00
2	0.10	—	0.10	—	1.20
3	0.10	0.05	0.10	0.10	0.30
4	0.10	0.10	0.20	—	0.80
5	0.10	0.10	0.10	0.10	1.20
6	0.10	0.15	0.10	0.10	0.60
7	0.10	0.20	0.20	—	0.80
8	0.10	0.25	0.10	0.10	0.90
9	0.10	0.30	0.10	—	0.80
10	0.10	0.30	0.20	0.20	—
11	0.10	0.40	0.20	0.10	0.20

Table 2 Results of determination and relative error.

	$\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (mol/L)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ (mol/L)	NaH_2PO_2 (mol/L)	Na_2HPO_3 (mol/L)
Turn 1	0.195 (-2.50%)	0.199 (-0.50%)	0.199 (-0.50%)	0.301 (+0.33%)
Turn 2	0.280 (-6.67%)	0.200 (0%)	0.200 (0%)	0.611 (+1.83%)
Turn 3	0.399 (-0.25%)	0.200 (0%)	0.192 (-4.00%)	0.904 (+0.44%)
Turn 4	0.473 (-5.40%)	0.199 (-0.50%)	0.195 (-2.50%)	1.230 (+2.50%)

ン酸塩およびニッケル塩の補給に伴い増大する硫酸塩を、FTIR ATR法により *in situ* にモニタリングする方法について検討した結果、以下のことが明らかになった。

基本浴中の次亜リン酸塩、亜リン酸塩およびクエン酸塩について特定成分の濃度を変化させた溶液の ATR スペクトルと、その成分が含まれていない溶液の ATR スペクトルとの差スペクトルから、各成分の濃度と吸光度との関係を求めた結果、各成分の濃度と吸光度との間には直線関係が成立し、各成分の濃度を精度よく定量することがわかった。硫酸塩の特性吸収帯が 1100cm^{-1} に在在し、次亜リン酸塩の 1088cm^{-1} および亜リン酸塩の 1079cm^{-1} の吸収と完全に重なるが、亜リン酸塩濃度および硫酸塩濃度が低い場合には、Beer の加算性原理により次亜リン酸塩、亜リン酸塩および硫酸塩を定量することができた。

数ターン連続使用された浴では、硫酸塩および亜リン酸塩が蓄積するため 1100cm^{-1} 付近の吸収帯が大きくなり、次亜リン酸塩の 1157cm^{-1} の吸収が不明瞭になるため、この方法により各成分を定量することが困難になる。しかしながら、同一吸収帯に多成分の ATR スペクトルが重なり合った場合についても、カーブフィティングにより各成分を精度よく分離定量することができた。

本法では、めっき液そのものを測定でき、多成分を同時に定量することができる。また、測定とデータ処理により各成分の定量値を得るまでの時間は、10分程度であることから浴組成因子を *in situ* にモニタリングすることが可能である。本法は、次亜リン酸を還元剤とする無電解ニッケル浴に限らず、工業的なめっき浴の自動管理システムへの応用、無電解めっきの物質収支、析出機構およびめっき浴における化学種の存在形態の解明などへの適用が期待される。

(1993-3-17 受理)

文 献

- 1) N. J. Harrick ; *J. Opt. Soc. Am.*, **49**, 376 (1959)
- 2) J. Fahrenfort ; *Spectrochimica Acta*, **17**, 698 (1961)
- 3) たとえば、日本化学会編；第4版実験化学講座6—分光Ⅰ—，p.215 (丸善，1992)
- 4) たとえば、中西香爾，P. H. Solomon，古舘信生；赤外線吸収スペクトル—定性と演習— (南江堂，1978)
- 5) L. C. Thomas, R. A. Chittenden ; *Spectrochimica Acta*, **20**, 467 (1964)
- 6) 日本化学会編；第4版実験化学講座6—分光Ⅰ—，p.217 (丸善，1992)
- 7) 日本化学会編；第4版実験化学講座3—基本操作Ⅲ—，p.176 (丸善，1992)