無電解 Ni-Fe系合金めっき浴中の Fe^{3+} イオンの抑制

金 東賢*, 青木 公二**, 鷹野 修**

Control of Fe^{3+} Ion in Electroless Ni-Fe Alloy Plating Solution

Dong-Hyun KIM*, Koji AOKI** and Osamu TAKANO**

This paper describes the inhibition of Fe^{3+} formed in electroless Ni-Fe alloy plating solutions for soft magnetic films.

Solutions were improved by elimination the dissolved oxygen in plating solutions. To prevent the oxidation of Fe^{2+} ion in solutions.

L-sodium ascorbate was added to standard electroless Ni-Fe-P and Ni-Fe-B plating solutions, which were purged by N_2 gas. In these cases, the changes in dissolved oxygen concentration, plating rate, film compositions and magnetic properties were investigated.

In conclusion a satisfactory improvement in electroless Ni-Fe alloy plating solutions was achieved by both adding L-sodium ascorbate and purging solutions with, N_2 gas.

Key Words: Electroless Plating, Ni-Fe Alloy, Soft Magnetic Film

1. 緒 言

Ni-Fe 合金系軟質磁性膜の作製方法として、無電解めっき法はコストおよび膜形成速度などの面で利点を持っていると期待される。しかしながら第一鉄イオンは水溶液の中で容易に酸化し、水酸化鉄の沈殿を生じやすく、浴は不安定化しやすい。また、鉄は触媒性が小さく、高い鉄含有率の皮膜の作製が困難であるという問題点がある^{1), 2)}。

無電解めっきにおける Fe^{2+} の還元の可能性は $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 系の電位-pH図 (図1)³⁾⁻⁵⁾ から化学平衡論的に一応実現の可能性があると考えられる。しかし、めっき浴中の第一鉄イオンは酸化され第二鉄イオンになり、その酸化鉄が酸化しやすく、非常に不安定となりやすい。

図1からわかるように、pHが7以上ではめっきの可能な駆動力を示すものであり、pHが高くなるにつれて次亜リン酸の酸化還元電位は卑の方へずれて平衡論的には還元力が強くなり、めっき生成反応が起こりやすくなると思われる。しかしながら、pHが高くなるにつれて水酸化物の沈殿が起こりやすくなり、めっき浴は不安定となる。

図1における電位およびpHはすべてが金属イオンの活量が1の時のものであり、錯化剤の添加により、ニッケルイオンと鉄イオンが錯体を形成する場合、その電位はより卑の方へ、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の生じる pH はより高くな

ると予想できる。したがって、アルカリ性溶液中に起こる水酸化鉄の沈殿を防止するための錯化剤を選定し、高い pH の範囲でめっきすることにより比較的析出速度が大きく、鉄の含有率の大きい皮膜を得ることができる。

以上の電位-pH図から化学平衡論的に予想される無電解 Ni-Fe 合金めっきの難点とその解決策を要約すれば次のようである。

- (1) Fe^{2+} のめっき駆動力が小さい。そこで高い pH でめっきする。
- (2) 高い pH では水酸化鉄の沈殿が起こりやすいので適当な錯化剤の選定により遊離 Fe^{2+} の濃度を減らす。

Fig. 1 Potential-pH equilibrium diagram for the systems nickel-water, iron-water and hypophosphoric acid-water.

* 姫路工業大学 大学院 (〒671-22 兵庫県姫路市書写2167)
Graduate School, Himeji Inst. of Tech. (2167, Shosya,
Himeji-shi, Hyogo 671-22)

** 姫路工業大学 工学部 (〒671-22 兵庫県姫路市書写2167)
Fac. of Eng., Himeji Inst. of Tech. (2167, Shosya,
Himeji-shi, Hyogo 671-22)

Table 1 Bath compositions and operating conditions for electroless Ni-Fe-P and Ni-Fe-B plating.

component	Ni-Fe-P	Ni-Fe-B
Nickel sulfate	$0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Ferrous sulfate	$0.07\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Sodium hypophosphite	$0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	—
DMAB	—	$0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Sodium citrate	$0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Sodium tartrate	$0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Ammonium sulfate	$0.50\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.50\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
pH (with NaOH)	10	9
Temperature	363K	363K

(3) Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化しやすいので、酸化防止剤および安定化剤を添加する。

著者らは上記の (1), (2) の問題点に注目し、無電解 Ni-Fe 合金めっき浴中の硫酸第一鉄の濃度比、pH および錯化剤の濃度などをパラメータとし、その時の析出速度、浴の安定性および皮膜組成を調べ、その結果について報告してきた^{6), 7)}。

本研究では、(3) の問題点の解決方法として、浴中に L-アスコルビン酸ナトリウムの添加、または N_2 ガスの吹き込みにより浴中の溶存酸素を除去し、浴中の Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化を防止するとともに浴を改善することを目的とした。また、その時の溶存酸素の濃度が析出速度および析出皮膜の組成に与える影響を調べた。

2. 実験方法

次亜りん酸ナトリウムを還元剤とする無電解 Ni-Fe-P めっき浴およびジメチルアミンボラン (DMAB) を還元剤とする Ni-Fe-B めっき浴において、浴の安定性を検討した。これらの 2 種類のめっき浴は、錯化剤としてクエン酸ナトリウムと酒石酸ナトリウムの複合錯化剤浴を用い硫酸アンモニウムを添加した後、NaOH で pH を調整した浴である。これらの浴組成および浴条件を表 1 に示す。

表 1 に示した 2 種類の標準浴組成および浴条件のもとで、酸化防止剤として、L-アスコルビン酸ナトリウム (以下 L-SA と示す) を $0.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ から $2.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ まで添加した。一方、 N_2 ガスを $100\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ の流速で、脱酸素時間を 0 分から 20 分まで変化させ、その時の溶存酸素の濃度変化および Fe^{2+} の Fe^{3+} への変化量を調べた。

浴中の溶存酸素の濃度測定には溶存酸素測定計 (東亜電波工業㈱製, DO-20A) を用いた。また、 Fe^{2+} および Fe^{3+} の濃度は KMnO_4 を用い、酸化還元滴定法⁸⁾ により決定した。

皮膜組成は析出皮膜を 1 : 1 の硝酸に溶解した後、

ICP 発光分光分析 (セイコー電子工業㈱製, SPS 1100) により決定した。

皮膜の磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM, 日本科学エンジニアリング㈱製, MG-918N) で、外部磁場 $4000\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ (約 50Oe) をかけて描かせた磁化ヒステリシス曲線により保磁力および角形比を測定した。

3. 結果および考察

3. 1 L-アスコルビン酸ナトリウム (L-SA) の影響

無電解 Ni-Fe-P めっき浴における Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化を防止するため、標準浴組成および操作条件下で、浴中に L-SA を $0.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ から $2.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ まで添加した。その時の溶存酸素量および析出速度を調べ、その結果を図 2 (a) に示す。

L-SA 濃度の増加とともに浴中の溶存酸素の濃度は 8.0ppm から 1.8ppm まで減少している。析出速度は L-SA の濃度が $0.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ から $1.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ までは増加しているが、それ以上の濃度では減少している。この理由は、酸化防止剤を添加することにより、浴中の溶存酸素が減少し、 Fe^{3+} イオンの生成が抑制されるため、析出速度が増加するが、さらに高濃度の L-SA を添加した時、L-SA が錯化剤として働き^{9), 10)}、析出速度が減少していると考えられる。

同様に、無電解 Ni-Fe-B めっき浴における溶存酸素の濃度および析出速度に及ぼす L-SA の影響を調べ、その結果を図 2 (b) に示した。このめっき浴においても、Ni-Fe-P 浴の場合と同様の傾向がみられるが、この浴では L-SA の濃度が $1.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ の時析出速度が最大になり、その変化は Ni-Fe-P めっき浴に比べ、小さい。

また、これらの浴から得られた皮膜の組成を調べた。その結果を図 3 に示す。図 3 (a) からわかるように、無電解 Ni-Fe-P 合金皮膜中の Fe および P 含有率に及ぼす L-SA の影響は小さい。浴中の L-SA の濃度が $0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ から $1.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ まで、増えるにつれ、析出皮膜中の Fe 含有率はゆるやかに増加しているが、さらにそれ以上の高い L-SA の濃度ではほとんど変化しない。P 含有率もすべての L-SA の濃度において、ほぼ一定である。

一方、図 3 (b) には Ni-Fe-B 合金皮膜中の Fe および B 含有率に及ぼす浴中の L-SA の濃度の影響を示した。L-SA の濃度が $0.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ から $1.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ まで、析出皮膜中の Fe 含有率は一定であるが、さらに高濃度の L-SA を添加すると Fe 含有率は $24.5\text{mass}\%$ から $22.0\text{mass}\%$ まで減少している。また、B 含有率は L-SA の濃度が増加するとともに $0.58\text{mass}\%$ から $0.67\text{mass}\%$ までゆるやかに増加しており、全体的には低い B 含有率の皮膜が得られた。

3. 2 N_2 ガスの影響

無電解 Ni-Fe-P めっき浴において、まず、 N_2 ガスを

$100\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ の流速で浴中に吹込み、脱酸素時間を 0 分から 20 分まで変化させて脱酸素した後建浴し、めっきを行った時の浴中の溶存酸素の濃度および析出速度の変化を調べ、その結果を図 4 (a) に示す。一方、 N_2 ガス

の吹込みによる皮膜組成の変化はほとんど認められなかった。

脱酸素時間が増加するにつれ、浴中の溶存酸素の濃度はほぼ直線的に減少している。一方、析出速度は N_2 ガ

Fig. 2 Effects of L-sodium ascorbate concentration on plating rate and dissolved oxygen concentration in electroless (a) Ni-Fe-P and (b) Ni-Fe-B plating solutions.

Fig. 3 Effects of L-sodium ascorbate concentration on film compositions of electrolessly plated (a) Ni-Fe-P and (b) Ni-Fe-B alloy films.

Fig. 4 Plating rate and dissolved oxygen concentration in electroless (a) Ni-Fe-P and (b) Ni-Fe-B plating solutions with purging by N_2 gas.

スによる脱酸素時間の増加とともにゆるやかに増加している。

同様に、無電解 Ni-Fe-B めっき浴の析出速度に及ぼす N_2 ガスの影響を調べ、その結果を図 4 (b) に示した。この場合も Ni-Fe-P めっき浴での析出速度と同様の傾向がみられるが、その変化量は小さい。その理由は標準の Ni-Fe-B 浴が Ni-Fe-P の標準浴に比べ、安定な浴であるからであると考えられる。

これらの事実から、浴中の溶存酸素の濃度を減らすことにより、析出速度の向上とともに浴中の Fe^{3+} イオンの濃度を減らし、浴を改善することがわかる。

L-SA の添加と N_2 ガスの吹き込みによる Fe^{2+} の酸化防止効果を確認するため、浴中に L-SA を添加した時と N_2 ガスを吹き込み、脱酸素した時の Fe^{2+} の Fe^{3+} への変化量を調べ、その結果を図 5 に示す。ここでは、還元剤、錯化剤などの影響を避けるために、L-SA の添加、または、 N_2 ガスを吹き込んだ蒸留水に硫酸第一鉄のみを溶解し、密封の容器の中に 24 時間放置した後、分析した。この図からわかるように、L-SA が添加されていない場合、すなわち、蒸留水に硫酸第一鉄を溶かした時、 Fe^{2+} イオンの 33mass% が Fe^{3+} イオンに酸化しているが、添加された L-SA の濃度が増加するにつれ、酸化された Fe^{3+} の濃度は減少し、L-SA の濃度が $2.5g \cdot L^{-1}$ の時は、ほとんどの Fe^{2+} イオンは酸化しないということが認められた。また、 N_2 ガスを吹き込んだ場合は、L-SA を添加した場合と比べ、酸化防止効果は弱い、 Fe^{3+} イオンに酸化したのは 18mass% 割程度で、吹き込まない場合よりは酸化されないことがわかる。この結果は、浴中の溶存酸素の濃度変化の傾向とは N_2 ガスの方が効果的であるが、 Fe^{2+} イオンの酸化防止効果は L-SA の方が大きい。それは、L-SA の還元作用が溶液中の溶存酸素にだけでなく、 Fe^{3+} イオンにも働いているためであると考えられる。

3. 3 磁気特性の変化

無電解 Ni-Fe 系合金皮膜の磁気特性に及ぼすめっき浴中の Fe^{3+} の濃度の影響を調べるため、 N_2 により脱酸素されためっき浴および L-SA が添加されためっき浴において、建浴後、密封の容器中に 24 時間放置した後、めっきを施した時の析出皮膜の保磁力を調べた。

ジメチルアミンボランを還元剤とする無電解 Ni-Fe-B めっき浴において、まず、 N_2 ガスを吹き込んだ後建浴した場合の保磁力を図 6 に示した。図 6 (a) からわかるように、いずれのめっき浴においても、析出皮膜の保磁力は膜厚が増加するにつれて低下し、ある膜厚以上では一定な保磁力になる傾向を示している。これらの結果を膜厚が $0.5 \mu m$ 、 $1.0 \mu m$ および $1.5 \mu m$ の時、保磁力と浴中の N_2 ガス吹き込み時間の関係をプロットすると図 6 (b) のようになる。この図からわかるように、 N_2 ガスによる脱酸素時間が増すにつれ、それらの浴から得られた皮膜の保磁力は低下する。その膜厚が $1.0 \mu m$ の時、 N_2 ガスによる脱酸素時間が 0 分から 20 分まで増加するにつれ、それらの浴から得られた皮膜の保磁力は $40A \cdot$

Fig. 5 Changes of the Fe^{2+} ion concentration with adding of L-sodium ascorbate or purging by N_2 gas.

Fig. 6 Effect of (a) film thickness and (b) purged time with N_2 gas on coercive force of Ni-Fe-B alloy films plated in the solution varied purged time.

Fig. 7 Effect of (a) film thickness and (b) L-sodium ascorbate concentration on coercive force of Ni-Fe-B alloy films plated in the solution varied L-sodium ascorbate concentration.

m^{-1} から $16\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ まで低下する。これは、めっき浴中の Fe^{3+} イオンの濃度に影響されていると考えられる。すなわち、めっき浴中の Fe^{3+} イオンの濃度が増加すると、その浴から得られた皮膜の保磁力は増加する。

このように、無電解 Ni-Fe 合金めっき浴中で起こる Fe^{2+} イオンの Fe^{3+} イオンへの酸化は、浴の安定性だけでなく、析出皮膜の保磁力にも影響を与える。したがって、これらのめっき浴における Fe^{3+} イオンの抑制は浴を安定にするとともに、皮膜の軟磁気特性を向上させるということが認められた。

一方、L-SA を $0.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ から $2.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ まで添加した浴から得られた皮膜の保磁力を調べた。その結果について、析出皮膜の保磁力と膜厚に図 7 (a) に、同一の膜厚での保磁力と浴中の L-SA の濃度の関係を図 7 (b) に示す。この場合も、前述の N_2 ガスにより脱酸素されためっき浴と同様に、析出皮膜の保磁力は膜厚が増加するにつれ低下し、ある膜厚以上では一定な保磁力になる傾向を示しているが、その低下傾向および一定な保磁力になる膜厚は添加された L-SA の濃度によって異なる。また、これらの結果について、同一膜厚での保磁力を比較すると、図 7 (b) からわかるように、無電解 Ni-Fe-B 合金めっき浴中の L-SA の濃度が $1.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ までは、その濃度が増加するにつれ、析出皮膜の保磁力は減少する。しかし、 $1.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上に L-SA の濃度が増加すると、析出皮膜の保磁力は増加する。この理由は、高濃度の L-SA の添加による析出挙動の差異から起因する軟磁気特性の低下であると考えられる。

以上の結果からわかるように、無電解 Ni-Fe-B めっき浴に L-SA を添加することは、浴の安定性の面では、 N_2 ガスを吹き込む方法より有効であるが、高濃度の L-SA の添加は析出皮膜の軟磁気特性を低下させる。本研究における最適な L-SA の濃度は $1.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。

4. 結 言

無電解めっき法により Ni-Fe 合金系軟質磁性膜を製作する際、クエン酸ナトリウムと酒石酸ナトリウムの複合錯化剤浴において、めっき浴の安定性に関する研究を行い、次のような知見を得た。

- (1) 浴中に L-アスコルビン酸ナトリウムを添加することにより、溶存酸素を減らすとともに、 Fe^{2+} の酸化が防止され、浴を改善することができた。また、 N_2 ガスを吹き込むことにより、浴中の溶存酸素を除去し、めっき浴を改善するのに効果が認められた。
- (2) 無電解 Ni-Fe-B めっき浴において、浴中の Fe^{3+} イオンは、その浴から得られた合金皮膜の保磁力に影響を与える。めっき浴中の Fe^{2+} イオンの Fe^{3+} イオンへの酸化を防止することにより、析出皮膜の保磁力を下げることができた。

以上のように、無電解 Ni-Fe 系合金めっき浴における Fe^{3+} イオンの抑制はめっき浴を改善するとともに、析出皮膜の軟磁気特性を向上させるということが認められた。

(Received September 21, 1994 ; Accepted April 3, 1995)

文 献

- 1) A. F. Schmeckenbecher ; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 782 (1966)
- 2) 青木公二, 石橋 知 ; 金属表面技術, **21**, 622 (1970)
- 3) 石橋 知 ; 無電解メッキ, p.7 (朝倉書店, 1968)
- 4) Marcel Pourbaix ; *Lectures on Electrochemical Corrosion*, p.143 (Plenum Press, 1973)
- 5) E. Chali ; *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 72 (1993)
- 6) 金 東賢, 松田 均, 青木公二, 鷹野 修 ; 表面技術, **45**, 202 (1994)
- 7) 金 東賢, 松田 均, 青木公二, 鷹野 修 ; 表面技術協会第 89 回講演大会要旨集, 18A-24, p.51 (1994)
- 8) 内海 喩, 奥谷忠雄, 河嶋拓治, 磯崎昭徳 ; 分析化学実験, p.106 (東京化学社, 1992)
- 9) 三上健治 ; 分析化学, **27**, 161 (1978)
- 10) 堀田慎一, 菅野正治, 本間英夫 ; 表面技術, **44**, 217 (1993)